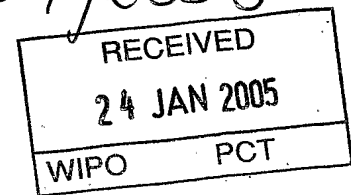


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE 04/2539

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 61 099.5

Anmeldetag:

22. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart/DE

Bezeichnung:Vorrichtung und Verfahren zur Analyse einer
Probenplatte**IPC:**

G 01 N 27/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

R. 305921

16.12.2003

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Vorrichtung und Verfahren zur Analyse einer Probenplatte

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Analyse einer Probenplatte gemäß der im Oberbegriff des Patentanspruches 1 näher definierten Art sowie ein Verfahren zur Analyse einer Probenplatte.

Insbesondere im Bereich der Materialwissenschaften, der Chemie und der Pharmazie ist es von erheblicher Bedeutung, hinsichtlich des jeweiligen Anwendungsfalls optimierte Stoffe und Materialien aufzufinden bzw. zu entwickeln. Ein spezielles Anwendungsgebiet stellt hierbei die Sensorik dar, die eine wichtige Schlüsseltechnologie mit einer stetig wachsenden Zahl von Anwendungen sowohl im industriellen als auch im privaten Bereich ist. So werden Sensoren beispielsweise bei technischen Prozessüberwachungen, im Bereich des Umweltschutzes, im Bereich der Medizin oder auch im Kraftfahrzeugbereich eingesetzt. Ein beträchtliches Maß an Entwicklungsarbeit wird derzeit insbesondere in die Ent-

wicklung schneller und hochsensitiver Sensoren mit einer geringen Querempfindlichkeit gesteckt.

Die Entwicklungen beschränkten sich bisher in der Regel auf eine Optimierung bzw. Modifizierung bekannter Materialien. Es besteht jedoch das Problem, dass für bestimmte Anwendungsbereiche der Sensorik ein hoher Bedarf an neuen Materialien besteht, der mit konventionellen Methoden, die sich durch eine Herstellung von Einzelsensoren und eine anschließende sequentielle Charakterisierung auszeichnen, nicht hinreichend gedeckt werden kann.

Insbesondere bei der Entwicklung neuartiger, sensitiver Materialien bzw. Materialkombinationen kann es zweckmäßig sein, Verfahren aus dem Bereich der kombinatorischen Chemie bzw. sogenannte High-Throughput-Methoden einzusetzen. Bei diesen Verfahren handelt es sich um parallelisierte Synthese- und Screeningverfahren, durch welche sich neue Materialien bzw. Materialkombinationen erschließen lassen können bzw. bereits bekannte Syntheseverfahren für existierende Materialien in einem breiten Parameterfeld optimiert werden können.

Aus der US 5,985,356 ist eine allgemeine Darstellung von High-Throughput-Verfahren bekannt, wobei in dieser Schrift insbesondere die Anwendung der im Wesentlichen aus dem Bereich der Pharmazie bekannten kombinatorischen Chemie auf chemische und materialwissenschaftliche Anwendungsgebiete vorgeschlagen wird.

Eine Vorrichtung der einleitend genannten Art zur Analyse einer Probenplatte ist beispielsweise aus der

DE 101 31 581 A1 bekannt. Diese Vorrichtung umfasst eine Probenplatte, auf der 64 Materialproben matrixartig aufgebracht sind, welche jeweils mit zwei Elektroden verbunden sind, die wiederum mit Kontaktstellen versehen sind, an welchen ein Mittel zur reversiblen und adressierbaren Kontaktierung zur Anlage gebracht werden kann.

Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Analyse einer Probenplatte mit den Merkmalen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 und mit einem in einen Gehäuseträger einsetzbaren Messkopf, der zur elektrischen Verbindung mit den Kontaktiermitteln je Materialprobe zwei Messdrähte umfasst, die mit Vorspannung an Kontaktflächen der Probenplatte anliegen und mit einer Mess- und Auswerteeinheit verbunden sind, hat den Vorteil einer einfachen Handhabung, da bei Verwendung einer genormten Probenplatte der Kontakt zwischen den Materialproben und der Mess- und Auswerteeinheit durch einfaches Einsetzen des Messkopfes in den Gehäuseträger herstellbar ist.

Die Vorrichtung nach der Erfindung eignet sich insbesondere zur Entwicklung und Auffindung von Materialien bzw. Materialkombinationen, die als Sensormaterialien einsetzbar sind und über ihre elektrischen Eigenschaften charakterisierbar sind. Beispielsweise kann die Vorrichtung nach der Erfindung zur Entwicklung eines optimierten Sensormaterials eines Gassensors eingesetzt werden.

Mit der Vorrichtung nach der Erfindung ist es möglich, eine hohe Anzahl an potentiellen Sensormaterialien, die auf der Probenplatte angeordnet sind, unter verschiedenen Prüfgasen bei unterschiedlichen Temperaturen, die beispielsweise bis zu 800 °C betragen können, nahezu simultan zu untersuchen. Die Untersuchung kann potentiometrisch, resistiv, kapazitiv oder auch über die komplexe Impedanzspektroskopie erfolgen.

Der Begriff Spektroskopie ist im vorliegenden Fall so zu verstehen, dass es sich um frequenzabhängige Messungen handelt, d. h. dass die Impedanz einer Probe bei unterschiedlichen Messfrequenzen untersucht wird. Beispielsweise werden die einzelnen Materialproben jeweils in einem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 10^7 Hz mit einer Messdatendichte von 15 Messpunkte pro Dekade untersucht. Dies bedeutet, dass pro Materialprobe bei einer derartigen Messdatendichte 180 Messdaten ermittelt werden. Eine weitreichende Datenreduktion kann beispielsweise durch eine Anpassung eines geeigneten Schaltkreisäquivalents an die Messdaten erreicht werden.

Um die Messdrähte, die insbesondere über Schmelzkugeln an den Kontaktflächen der Probenplatte anliegen, unter der Vorspannung zu halten, können die Messdrähte jeweils mit einem insbesondere vergoldeten Federkontakt verbunden sein, der einen konstanten Anpressdruck des jeweiligen Messdrahts auf der jeweiligen Kontaktfläche gewährleistet.

Um zur Entwicklung eines Gassensors die Materialproben mit einem bestimmten Prüfgas beaufschlagen zu können, kann der Messkopf mit einer Gasversorgungseinheit verbunden sein.

Um die Materialproben unterschiedlichen Prüfgas- bzw. Referenzgasatmosphären aussetzen zu können, umfasst die Gasversorgungseinheit, die zweckmäßigerweise mit einer Datenverarbeitungseinheit der Mess- und Auswerteeinheit verbunden ist, eine Gasmischeinrichtung. Ferner kann die Gasversorgungseinheit zur Anfeuchtung der Prüfgas- bzw. Referenzgasatmosphäre ein Wasserreservoir umfassen.

Der Messkopf kann des Weiteren so ausgelegt sein, dass er als integrierter Bestandteil einen Gasraum umfasst, der über den Materialproben der Probenplatte angeordnet ist und vorzugsweise von einer im Wesentlichen glockenförmigen Verteilereinrichtung gebildet ist. Der Gasraum ist mit der Gasversorgungseinheit verbunden.

Um eine homogene Verteilung des Prüf- bzw. Referenzgases in dem Gasraum zu erreichen, ist bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Vorrichtung nach der Erfindung in dem Gasraum ein Diffusor angeordnet.

Um bei einer Vielzahl von Materialproben auf der Probenplatte die einzelnen Materialproben auf einfache Art und Weise vermessen zu können, umfasst die Mess- und Auswerteeinheit vorteilhafterweise zwei Relaisschaltfelder, die mit den Messdrähten verbunden sind und beispielsweise bei 64 Materialproben auf der Probenplatte vorzugsweise jeweils eine 3x64-Matrix aus hochfrequenztauglichen Relais aufweisen. In diesem Fall sind die 64 Materialproben auf der Probenplatte in einem Messzyklus vermessbar, wobei mindestens drei Messgrößen zugänglich sind, und zwar beispielsweise über einen Impedanz-Analysator die Impedanz und über ent-

sprechende weitere Messgeräte die Gleichstromwiderstände der Materialproben und deren Strom/Spannungs-Kennlinien.

Die Mess- und Auswerteeinheit ist zweckmäßigerweise mit einer Mess- und Steuersoftware ausgestattet, die einerseits den Messablauf steuert und andererseits gewonnene Messdaten an eine entsprechende Datei oder auch an eine relationale Datenbank übergibt, die von einer Auswertesoftware eingelesen werden kann.

Die Auswertesoftware arbeitet vorzugsweise derart, dass sie eine Fitfunktionalität zur Berechnung theoretischer Impedanzspektren für die einzelnen Proben umfasst, wobei die Berechnung vorzugsweise unter Zugrundelegung eines Schaltkreisäquivalents erfolgt, das mindestens ein virtuelles oder reales elektronisches Bauelement umfasst. Ein virtuelles Bauelement ist beispielsweise ein Constant Phase Element (CPE). Die Fitfunktionalität berechnet also auf Grundlage der Messdaten für ein beispielsweise aus einem seriellen RC-Glied bestehendes Schaltkreisäquivalent ein an ein gemessenes Impedanzspektrum bestmöglich angenähertes, theoretisches Impedanzspektrum, wobei zur Anpassung des theoretischen an das gemessene Spektrum eine Variation der Kapazität und/oder des Widerstands der Bauelemente des RC-Glieds durchgeführt wird. Dem bestmöglich angepassten, theoretisch Impedanzspektrum sind also in diesem Fall ein Widerstandswert und ein Kapazitätswert für das RC-Glied zugeordnet. Aus dem Widerstandswert kann beispielsweise durch Vergleich mit einem Referenzwert auf die Sensitivität der jeweiligen Materialprobe geschlossen werden.

Um bei einer Vielzahl von Materialproben, die unter verschiedenen Messbedingungen vermessen werden, die für die einzelnen Materialproben gewonnenen, beispielsweise die Sensitivitäten darstellenden Ausgabewerte einer einfachen Auswertung zugänglich zu machen, umfasst die Auswertesoftware vorteilhafterweise eine Datamining-Funktionalität. Die Datamining-Funktionalität ermittelt beispielsweise unter Anwendung vorzugsweise mehrdimensionaler Zielfunktionen die für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Materialprobe auf numerischem Wege.

Alternativ oder zusätzlich kann die Datamining-Funktionalität auch eine Visualisierungsfunktionalität umfassen. In diesem Fall kann ein Benutzer bildschirmgestützt die für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Materialprobe ermitteln. Beispielsweise arbeitet die Visualisierungsfunktionalität mit einem Farbspektrum, wobei einer bestimmten Farbe eine hohe Sensitivität der Materialprobe und einer anderen Farbe eine geringe Sensitivität zugeordnet ist.

Um auch Sensormaterialien auffinden zu können, die für Anwendungsfälle geeignet sind, bei denen - wie beispielsweise bei einem Abgas - hohe Temperaturen herrschen, weist die Vorrichtung nach der Erfindung vorzugsweise eine Heizeinrichtung auf, in welche die Probenplatte vorzugsweise eintauchbar ist. In diesem Fall weist die Vorrichtung insbesondere einen Hochtemperaturreaktor auf, der von der Heizeinrichtung begrenzt ist und in dem die Materialprobe umfassende Probenplatte mit unterschiedlichen Prüf- bzw. Referenzgasen beaufschlagt werden kann.

Die Erfindung hat auch ein Verfahren zur Analyse einer Probenplatte mit den Merkmalen gemäß Anspruch 19 zum Gegenstand. Durch Anwendung dieses Verfahrens ist es möglich, eine Probenplatte, auf der eine große Anzahl an Materialproben, beispielsweise 64 Materialproben angeordnet sind, unter unterschiedlichen Bedingungen elektrisch zu vermessen und in vollautomatischer Weise eine für den betreffenden Anwendungsfall am besten geeignete Materialprobe auszuwählen. Dies erfolgt durch automatische Auswahl von Startwerten für die Bauelemente des jeweiligen Schaltkreisäquivalents und die anschließende Fehlerminimierungsrechnung. Die Startwerte werden bei der Fehlerminimierungsrechnung eingesetzt, wobei ausgehend von den Startwerten ein an das jeweils gemessene Impedanzspektrum angepasstes, theoretisches Impedanzspektrum für die betreffende Materialprobe unter den jeweiligen Messbedingungen berechnet wird. Durch dieses Vorgehen ist eine weitgehende Datenreduktion möglich, da ausgehend von den Impedanzspektren, die eine Vielzahl an Messpunkten haben, wenige abgeleitete Größen darstellende Fitwerte ermittelt werden, die die einzelnen Bauelemente des Schaltkreisäquivalents beschreiben. Die Fitwerte stellen also Dimensionierungen der Bauelemente des Schaltkreisäquivalents dar, mit denen das gemessene Impedanzspektrum bestmöglich simuliert werden kann.

Bei der Bestimmung des Schaltkreisäquivalents kann beispielsweise eine serielle Schaltung von vier RC-Gliedern ausgewählt werden, wobei die höheren RC-Glieder gegebenenfalls auf einen Startwert gesetzt werden, der keinen Einfluss auf die Berechnung des theoretischen Impedanzspektrums hat.

Die für die Fehlerminimierungsrechnung erforderlichen Startwerte eines RC-Glieds werden vorzugsweise aus der maximal gemessenen, imaginären Impedanz Z''_{MAX} und der korrespondierenden Messfrequenz $f_{Z''_{MAX}}$ gemäß folgenden Formeln berechnet:

$$R1_START = -2 \cdot Z''_{MAX}$$

$$C1_START = \frac{1}{2\pi \cdot f_{Z''_{MAX}} \cdot R_START} \cdot$$

Wenn das Schaltkreisäquivalent mehrere RC-Glieder umfasst, werden die für die höheren RC-Glieder erforderlichen Startwerte für die Fehlerminimierungsrechnung vorzugsweise aus den Differenzspektren zwischen den gemessenen Daten und Daten ermittelt, die auf Grundlage der für das erste RC-Glied berechneten Startwerte berechnet bzw. simuliert werden.

Insbesondere die Auswahl sogenannter "guter" Startwerte, die nahe an den tatsächlichen Größen der Bauelemente des Schaltkreisäquivalents liegen, verkürzen die Dauer der nachfolgenden Fehlerminimierungsrechnung entscheidend.

"Schlechte" Startwerte können hingegen dazu führen, dass die auf Grundlage der Startwerte durchgeführte Fehlerminimierungsrechnung sinnlose Werte liefert.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung besteht das Schaltkreisäquivalent zur Simulation von Impedanzspektren auf Basis von bei einer Fehlerminimierungsrechnung gewonnenen Fitwerten aus einer seriellen Spaltung von vier RC-Gliedern. Durch Ermittlung von Startwerten für die einzelnen Bauelemente wird dann anhand eines Schwellenwertes bestimmt, wie viele RC-Glieder bei den Simulationsrechnungen berücksichtigt werden. Der Schwellen-

wert ist vorzugsweise ein von einem Benutzer voreinstellbarer Wert. Überprüft wird das prozentuale Verhältnis des Widerstands des ersten RC-Glieds zum Widerstand des aktuellen RC-Glieds n gemäß der Formel

$$RCn_START > Wert[\%] \cdot RC1_START.$$

Die Größe "Wert" ist die von dem Benutzer veränderbare Größe, die beispielsweise auf 10 % voreingestellt ist. Wenn das Argument nicht erfüllt ist, werden die Startwerte für die Bauteile des betreffenden RC-Glieds auf Werte gesetzt, die keinen Einfluss auf eine Simulation der Impedanzspektren haben. Diese Werte werden bei der Fehlerminimierungsrechnung konstant gehalten.

Ferner wird bei dem Verfahren die Validierungsgröße bestimmt, die die Übereinstimmung zwischen dem errechneten, theoretischen Impedanzspektrum und dem jeweils zugeordneten, gemessenen Impedanzspektrum bewertet.

Die Auswertegröße stellt den für die jeweilige Analyse relevanten Ausgabewert dar, der beispielsweise bei der Ermittlung eines Sensormaterials für einen Gassensor eine Sensitivität der jeweiligen Materialprobe wiedergibt. Die Sensitivität ist ein Maß für die Güte eines Sensors.

Die Sensitivität eines resistiven Gassensors kann auf verschiedene Art und Weise definiert sein. Berücksichtigt man beispielsweise die Richtung der Änderung der Widerstände bei einer Gasbeaufschlagung, kann eine Sensitivität S als Quotient des Widerstands R_TEST unter einer Prüfgasatmo-

sphäre und des Widerstands R_0 unter Referenzbedingungen wie folgt ausgedrückt werden

$$S = -\frac{R_{TEST}}{R_0}; \text{ für oxidierende Gase}$$

$$S = +\frac{R_0}{R_{TEST}}; \text{ für reduzierende Gase}$$

Das Vorzeichen der Sensitivität S liefert eine Information hinsichtlich der Widerstandsänderung.

Alternativ kann die Sensitivität als Änderung der Widerstände beschrieben werden, und zwar gemäß den Formeln

$$S_{\Delta} = -\frac{R_{TEST} - R_0}{R_{TEST}}; \text{ für oxidierende Gase}$$

$$S_{\Delta} = +\frac{R_0 - R_{TEST}}{R_0}; \text{ für reduzierende Gase.}$$

Bei diesen Formeln ergeben sich Sensitivitäten S_{Δ} zwischen -1 und 1, d. h. normierte Sensitivitäten.

Es ist auch möglich, die Sensitivitäten beider Definitionen ineinander zu überführen. Die über den Wert S ausgedrückte Sensitivität ist besonders aussagekräftig bei einer großen Änderung des Widerstands einer Materialprobe infolge einer Beaufschlagung mit einem Prüfgas. Die über S_{Δ} ausgedrückte Sensitivität ist besonders aussagekräftig, wenn sich der Widerstand einer Materialprobe infolge einer Prüfgasbeaufschlagung nur gering ändert. Die durch S_{Δ} ausgedrückte Sensitivität hat jedoch den Vorteil einer großen Toleranz gegenüber Messungenauigkeiten, einer präzisen Beleuchtung eines Bereichs kleiner Widerstandsänderungen und damit ei-

ner besseren Bewertung von Querempfindlichkeiten sowie der Möglichkeit einer automatisierten Visualisierung und Datenverarbeitung.

Bei einer besonders einfachen Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung besteht das Schaltkreisäquivalent aus einer virtuellen Anordnung realer elektronischer Bauteile wie Kondensatoren und Widerständen. In seiner einfachsten Ausführung besteht das Schaltkreisäquivalent aus einem Widerstand.

Durch die Fehlerminimierungsrechnung, bei der eine Angleichung der Größen der Bauelemente an die Messdaten erfolgt, wird ein simuliertes Impedanzspektrum für das Schaltkreisäquivalent für die jeweilige Materialprobe ermittelt. Aus den angepassten Größen der Bauelemente kann auf die elektrischen Eigenschaften der durch das Schaltkreisäquivalent beschriebenen Prozesse in der Materialprobe geschlossen werden. Wenn das elektrische Verhalten der Materialprobe durch mehrere Prozesse unterschiedlicher Relaxationszeiten bestimmt wird, ist es erforderlich, kompliziertere Schaltkreisäquivalente heranzuziehen, die beispielsweise aus mehreren in Reihe geschalteten RC-Gliedern bestehen. Wenn die Prozesse unterschiedlich auf eine Variation der Messbedingungen reagieren, kann eine Zuordnung einzelner Prozesse zu Bauelementen bzw. Bauelementgruppen vorgenommen werden, um so die einzelnen Prozesse separiert analysieren zu können. Durch die Fehlerminimierungsrechnung reduziert sich das Datenvolumen zur Beschreibung der Impedanzmessung auf die Anordnung und die Größen der Bauelemente.

Bei einer Probenplatte mit beispielsweise 64 Materialproben und einer Messung unter elf verschiedenen Gasatmosphären bei jeweils vier verschiedenen Temperaturen liegt das Messdatenaufkommen bei 2816 Impedanzspektren. Die einzelnen Impedanzspektren werden gemäß dem Verfahren nach der Erfindung simuliert und jeweils auf die abgeleiteten Messgrößen, die durch die Größen der Bauelemente des Schaltkreisäquivalents wiedergegeben werden, reduziert.

Die Berechnung eines theoretischen Impedanzspektrums eines Schaltkreisäquivalents erfolgt bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung derart, dass eine komplexe Admittanz Y^* und eine Phasenverschiebung φ der einzelnen Bauelemente der RC-Glieder bei einer gegebenen Winkelfrequenz ω ($2\pi \cdot$ Messfrequenz) gemäß folgenden Formeln bestimmt wird:

$$Y^* = \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2}$$

$$\varphi = \arctan(\omega RC)$$

$$Y' = \cos \varphi$$

$$Y'' = \sin \varphi$$

Durch eine Transformation können die jeweiligen Impedanzen ermittelt werden:

$$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2} \quad , \quad Z'' = \frac{Y''}{Y'^2 + Y''^2} \quad ,$$

wobei Z' der Realteil der Impedanz und Z'' der Imaginärteil der Impedanz ist.

Bei einer seriellen Schaltung der RC-Glieder können die Impedanzen der einzelnen RC-Glieder direkt summiert werden. Eine Berechnung der Impedanzen für Frequenzen, die den Messfrequenzen entsprechen, ergibt einen mit den Messdaten korrespondierenden Datensatz, so dass eine Fehlerabschätzung zwischen dem gemessenen Datensatz und dem theoretisch ermittelten Datensatz möglich ist.

Die bei dem Verfahren nach der Erfindung durchgeführte Fehlerminimierungsrechnung wird bei einer vorteilhaften Ausführung durch Variation der Größen der einzelnen Bauelemente um 1 % durchgeführt. Durch Analyse der Differenzen des theoretisch errechneten und des gemessenen Spektrums kann ein Fehler bestimmt werden. Wenn sich der Fehler nach einer Variation verkleinert, wird eine erneute Variation für das gleiche Bauelement des Schaltkreisäquivalents durchgeführt und auf Grundlage dieser Variation ein theoretisches Impedanzspektrum berechnet, mit dem eine neue Fehlerrechnung durchgeführt wird. Wenn sich der Fehler nicht verkleinert, wird die erfolgte Variation rückgängig gemacht und die Variation der Bauelemente mit umgekehrten Vorzeichen variiert oder ein anderes Bauelement variiert.

Die Fehlerrechnung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Funktion zur Bestimmung des Fehlers den Startwert des Widerstands des ersten RC-Glieds berücksichtigt. Wenn der Wert größer als ein nomineller Messwiderstand des bei der Messung eingesetzten Impedanz-Analysators, beispielsweise größer als $3 \cdot 10^7 \Omega$ ist, wird der Fehler nur aus dem Imaginärteil der berechneten Impedanz bestimmt. Um den hochfrequenten Bereich des ermittelten Spektrums wichten zu kön-

nen, werden die ermittelten Abweichungen vorzugsweise mit dem Logarithmus der Messfrequenz multipliziert. Diese Wichtung ermöglicht es, physikalisch sinnlose oder auch fehlerhafte Messdaten im niederfrequenten Bereich zu unterdrücken.

Zur Berechnung der Validierungsgröße, d. h. zur Validierung der Güte des für die jeweilige Materialprobe theoretisch berechneten Impedanzspektrums wird vorzugsweise ein Korridor um das theoretische Impedanzspektrum ermittelt, der beispielsweise 90 % der gemessenen Daten beinhaltet. Zur Minimierung der zur Berechnung der Validierungsgröße erforderlichen Zeit kann hierzu ein sukzessiver Approximationsalgorithmus genutzt werden, wobei die Grenzwerte des Algorithmus 0Ω und der zweifache Werte des Realteils der summierten Impedanz bei der kleinsten Messfrequenz sein können.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zur Analyse von Materialproben unter verschiedenen Prüfgasatmosphären und insbesondere bei verschiedenen Temperaturen eingesetzt. In diesem Fall werden für alle auf der Probenplatte angeordnete Materialproben Impedanzspektren unter den verschiedenen Messbedingungen gemessen.

Die jeweils gemessenen Spektren werden dann bei dem Verfahren nach der Erfindung jeweils durch eine Fehlerminimierungsrechnung unter Zugrundelegung eines Schaltkreisäquivalents auf theoretischem Wege simuliert. Dies resultiert in einer großen Menge an Auswertegrößen, die die Zielgrößen bei dem Verfahren darstellen.

Die Zielgrößen bzw. Auswertegrößen werden bei dem Verfahren nach der Erfindung vorzugsweise in eine Datenbank geschrieben und mittels einer Datamining-Funktionalität ausgewertet.

Bei der Datenbank, die zur Aufnahme und Bereitstellung von Datensätzen dient, handelt es sich zweckmäßigerweise um eine relationale Datenbank, in der Informationen nach Themenkreisen geordnet in Form von Tabellen abgelegt sind. Beziehungen zwischen den einzelnen Datensätzen in den Tabellen werden durch sogenannte Identifikationsschlüssel hergestellt.

Die Datenbank kann beispielsweise weitere Eigenschaften der Materialproben, wie deren Synthesebedingungen der Edukte, deren Probengeschichte und dergleichen enthalten. Diese Eigenschaften sind über Tabellenbeziehungen miteinander verknüpft.

Das Datamining kann mittels einer gegebenenfalls mehrdimensionalen Zielfunktion und/oder mittels einer visuellen Datamining-Funktionalität durchgeführt werden. Das mittels einer Zielfunktion durchgeführte Datamining ist ein numerisches Verfahren, das auf den einzelnen Auswertegrößen basiert, die in der Datenbank beispielsweise aufgeschlüsselt nach Messtemperatur und Prüfgas abgelegt sind. Dabei wird zunächst definiert, welche Eigenschaften von dem gesuchten Material verlangt werden. Beispielsweise kann bei der Suche nach einem Sensormaterial für einen Gassensor angegeben werden, hinsichtlich welchen Gases das Sensormaterial sensitiv sein soll und welche Querempfindlichkeiten stören

könnten. Daraus ergibt sich also ein Anforderungsprofil an einen Fingerabdruck der Sensitivitäten.

Die visuelle Datamining-Funktionalität arbeitet vorteilhaft derart, dass die Auswertegrößen der Materialproben der Probenplatte aufgeschlüsselt beispielsweise nach Prüfgasen und Temperaturen dargestellt sind.

Bei Einsatz der Vorrichtung nach der Erfindung und des Verfahrens nach der Erfindung liegt ein vorzugsweise vollautomatisches High-Throughput-Impedanzsystem vor, mit dem neue Materialien mit einem hohen Probendurchsatz und einem geringen Zeit- und Kostenaufwand entwickelt werden können. So können beispielsweise durch Einsatz des Systems an zwei Tagen 64 unterschiedliche Materialproben bei vier verschiedenen Temperaturen und unter elf verschiedenen Prüfgasatmosphären hinsichtlich ihrer sensorischen Eigenschaften untersucht und auch ausgewertet werden.

Insbesondere kann das System zur allgemeinen Materialentwicklung und speziell für die Entwicklung von Sensoren im Kraftfahrzeugbereich und im Sicherheitstechnikbereich eingesetzt werden.

Die Erfindung hat auch eine Datenverarbeitungsanlage mit einem Datenverarbeitungsprogramm zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Gegenstand.

Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausgestaltungen des Gegenstandes nach der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung, der Zeichnung und den Patentansprüchen.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Vorrichtung nach der Erfindung ist in der Zeichnung schematisch vereinfacht dargestellt und wird in der nachfolgenden Beschreibung in Verbindung mit einem Verfahren nach der Erfindung detailliert erläutert. Es zeigen

Figur 1 einen Messaufbau einer Vorrichtung nach der Erfindung;

Figur 2 eine Messeinrichtung der Vorrichtung nach Figur 1;

Figur 3 einen Messkopf der Messeinrichtung nach Figur 2;

Figur 4 eine Gasverteilungseinrichtung des Messkopfes nach Figur 3;

Figur 5 einen Messablauf anhand eines Flussdiagramms;

Figur 6 ein Diagramm, das einen zeitlichen Messablauf für Materialproben bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Gasatmosphären darstellt;

Figur 7 ein Diagramm, in dem ein Einlaufverhalten von vier unterschiedlich oberflächendotierten Materialproben dargestellt ist;

Figur 8 ein Diagramm, in dem ein Ansprechzeitverhalten von drei verschiedenen Materialproben während eines Prüfgaspulses dargestellt ist;

Figur 9 ein Schaltkreisäquivalent;

Figur 10 ein Flussdiagramm einer Fehlerminimierungsrechnung;

Figur 11 einen beispielhaften Verlauf einer Sensitivität einer Materialprobe;

Figur 12 einen exemplarischen Fingerabdruck von Sensitivitäten einer Materialprobe hinsichtlich verschiedener Gasatmosphären; und

Figur 13 eine stark schematisierte Darstellung einer visuellen Datamining-Funktionalität.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

In den Figuren 1 bis 4 ist ein Messaufbau einer Vorrichtung 10 zur Analyse einer Probenplatte 12 dargestellt, auf der 64 Materialproben 13 angeordnet sind. Die Vorrichtung 10 umfasst einen Hochtemperaturreaktor 14, eine Gasversorgungseinheit 16 und eine Mess- und Auswerteeinheit 18.

Der Hochtemperaturreaktor 14, der insbesondere in den Figuren 2 bis 4 näher dargestellt ist, umfasst ein Gestell bzw. Gehäuse 20, in welchem ein höhenverstellbarer Heizblock 22 angeordnet ist, der an einer Führungsstange 23 und an einer Gewindestange 24 gelagert ist, welche mit einer Kurbel 25 versehen ist.

Der Heizblock 22, der beispielsweise aus vier einen Heizraum begrenzenden Heizplatten mit einer Heizleistung von jeweils 1100 W besteht, ist so höhenverstellbar, dass der Plattenträger 28 und damit die Probenplatte 12 in den Heizraum eintauchbar ist.

Des Weiteren umfasst der Hochtemperaturreaktor 14 einen Messkopf 26, der in einen mit dem Gestell 20 verbundenen Messkopfträger 27 eingesetzt ist und zur Kontaktierung der 64 auf der Probenplatte 12 angeordneten Materialproben 13 mit der Mess- und Auswerteeinheit 18 dient. Die Probenplatte 12 ist auf einem mit dem Messkopfträger 27 verbundenen Plattenträger 28 angeordnet.

Der Messkopf 26, der insbesondere in Figur 3 dargestellt ist, umfasst eine Grundplatte 29, die beispielsweise aus einer bearbeitbaren Glaskeramik gebildet ist und zur Halterung von 128 Messdrähten 30A, 30B dient, welche jeweils aus Platin bestehen und von einem Aluminiumoxidrohr ummantelt sind. An ihren unteren Enden haben die Messdrähte 30A, 30B jeweils eine Schmelzkugel 31A, 31B, die zur Kontaktierung des jeweiligen Messdrahts an einer Kontaktfläche der Probenplatte 12 dient. Die Probenplatte 12 hat pro Materialprobe zwei Kontaktflächen, d. h. im vorliegendsten Fall insgesamt 128 Kontaktflächen, die jeweils mit einem der Messdrähte 30A, 30B zusammenwirken. Die Messdrähte 30A, 30B sind an ihren oberen Enden im Bereich der Grundplatte 29 jeweils mit einem vergoldeten Federkontakt 32A, 32B versehen, der bei fixiertem Messkopf 26 einen konstanten Anpressdruck der Messdrähte 30A, 30B bzw. der Schmelzkugel 31A, 31B auf den jeweils zugeordneten Kontaktflächen der Probenplatte 12 gewährleistet. Die Ummantellungen der aus Platin gefertigten Messdrähte 30A, 30B sind des Weiteren an Halteplatten 33 und 34 fixiert, die an einem Gestänge 35 befestigt und parallel zu der Grundplatte 29 ausgerichtet sind.

Die Federkontakte 32A, 32B sind über Leitungen 36A, 36B mit in dem Messkopf 26 integrierten SMB-Buchsen 37A, 37B verbunden, die wiederum über abgeschirmte SMB-Leitungen 38A bzw. 38B mit der Mess- und Auswerteeinheit 18 der Vorrichtung 10 verbunden sind. Insgesamt 128 SMB-Buchsen 37A, 37B hat der Messkopf 26, von denen jede mit einem Messdraht 30A, 30B verbunden ist und an die jeweils eine zu der Mess- und Auswerteeinheit 18 führende SMB-Leitung 38A, 38B ange-

geschlossen ist. Der Übersichtlichkeit halber sind in den Figuren 1 bis 3 aber jeweils nur zwei SMB-Buchsen 37A, 37B und zwei SMB-Leitungen 38A, 38B sowie die jeweils zugeordneten Messdrähte 30A, 30B dargestellt.

Der Messkopf 26 hat des Weiteren eine beispielsweise aus Quarzglas gefertigte, im Wesentlichen glockenförmige Gasverteilungseinrichtung 39, die in Figur 4 detailliert dargestellt ist und die über eine Gasversorgungsleitung 40 aus Edelstahl mit der Gasversorgungseinheit 18 verbunden ist. Die glockenförmige Gasverteilungseinrichtung 39 begrenzt einen Gasraum, der oberhalb der auf der Probenplatte 12 angeordneten 64 Materialproben 13 angeordnet ist.

Die Materialproben 13 sind beispielsweise aus Zinnoxid SnO_2 gebildet und weisen unterschiedliche Dotierungen auf, die beispielsweise aus Lanthaniden gebildet sind. Die Materialproben 13 sind matrixartig in acht Reihen und achte Spalten auf der Probenplatte 12 verteilt.

Die in Figur 4 detailliert dargestellte Gasverteilungseinrichtung 39 hat in ihrem Gasraum 41 des Weiteren einen Diffusoreinsatz 42, der aus einer Quarzkugel gebildet ist und eine Vielzahl von Bohrungen 43 aufweist, die einen Durchmesser von jeweils etwa 1 mm haben.

Um einen gleichmäßigen Gasaustritt aus dem Gasraum 41 zu gewährleisten, hat die glockenförmige Gasverteilungseinrichtung 39 an ihren Rändern Distanzhalter 43, die einen Spalt von 0,8 mm Breite zwischen der Gasverteilungseinrichtung 39 und der Probenplatte 12 festlegen.

Zur Beaufschlagung des Gasraums 41 und damit der Materialproben 13 mit unterschiedlichen Prüfgasatmosphären weist die Gasversorgungseinheit 16 zwei hier nicht näher dargestellte Gasflaschenschränke mit je vier Gasflaschen auf, die jeweils mit einem Gasdurchflussregler 44A, 44B, 44C, 44D, 44E, 44F, 44G bzw. 44H verbunden sind, wobei in einer Gasflasche feuchte synthetische Luft, in der zweiten Gasflasche Wasserstoff, in der dritten Gasflasche Methan, in der vierten Gasflasche synthetische Luft, in der fünften Gasflasche Stickstoffdioxid, in der sechsten Gasflasche Stickstoffmonoxid, in der siebten Gasflasche Propen und in der achten Gasflaschen Kohlenstoffmonoxid enthalten ist. Die Kapazitäten der Durchflussregler 44A, 44B, 44C, 44D, 44E und 44F liegen jeweils zwischen 0 sccm und 100 sccm. Die Kapazitäten der Durchflussregler 44G und 44H liegen jeweils zwischen 0 sccm und 10 sccm. Über entsprechende Steuerung des Volumenstroms der verschiedenen Gase können mittels der Batterie aus den acht Gasdurchflussreglern 44A, 44B, 44C, 44D, 44E, 44F, 44G und 44H Prüfgase unterschiedlicher Zusammensetzungen in eine Sammelleitung 45 eingespeist werden, die mit der Gaszufuhrleitung 40 verbunden ist.

Um eine relative Feuchtigkeit des jeweiligen Prüfgases einzustellen, kann dem Prüfgas ein feuchtes Trägergas, das beispielsweise aus synthetischer Luft besteht, zugemischt werden. Die Feuchte des Trägergas wird dadurch eingestellt, dass es durch ein Wasserreservoir 46 geleitet wird. Eine Messung des angefeuchteten Trägergases mittels eines hier nicht näher dargestellten Feuchtesensors ergibt beispielsweise eine relative Feuchte von etwa 90 % bei Raumtemperatur.

Die Mess- und Auswerteeinheit 18 umfasst zwei Relaisschaltfelder 50 und 51, an die jeweils 64 Leitungen 38A bzw. 38B angeschlossen sind, die zu dem Messkopf 26 des Hochtemperaturreaktors 14 führen. Die Relaisschaltfelder 50 und 51 bilden jeweils eine 3x64-Matrix aus hochfrequenztauglichen Relais.

Die Relaisschaltfelder 50 und 51 sind über eine digitale Steuerleitung 52 mit einem Mess- und Auswerterechner 53 verbunden. Des Weiteren sind die Relaisschaltfelder 50 und 51 über Messleitungen 54 mit einem Impedanzanalysator 64 und einem sogenannten Source-Meter 55 verbunden. Diese beiden Messgeräte sind ebenfalls über die digitale Steuerleitung 52 mit dem Mess- und Auswerterechner 53 verbunden. Die Adressierung des Impedanzanalysators 54 und des Source-Meters 55 erfolgt über die beiden Relais-Schaltfelder 50 und 51.

Der Mess- und Auswerterechner 53 ist ferner über eine weitere digitale Steuerleitung 56 mit einem D/A-A/D-Wandler 57 verbunden, der über eine analoge Steuerleitung 58 zum einen mit der Heizeinrichtung 22 des Hochtemperaturreaktors 14 und zum anderen mit den Gasdurchflussreglern 44A, 44B, 44C, 44D, 44E, 44F, 44G und 44H der Gasversorgungseinheit bzw. Gasmischbatterie 16 verbunden ist.

Auf dem Mess- und Auswerterechner 53 ist eine modulare Mess- und Steuersoftware abgelegt, die über eine Skriptsteuerung eine vollständige Automatisierung von mittels der Vorrichtung 10 durchgeführter Messungen ermöglicht. Durch

den modularen Aufbau der Mess- und Steuersoftware ist eine problemlose Erweiterung des Messsystems möglich.

Mittels des Source-Meters 55 können Gleichstromwiderstände, U/I-Kennlinien oder Spannungen der einzelnen Materialproben 13 gemessen werden. Diese Werte sowie die mittels des Impedanz-Analysators 54 ermittelten Messwerte können über die digitale Steuerleitung 52 an den Mess- und Auswerterechner 53 übergeben werden, welcher eine Datenbank für die Messdaten umfasst.

Zur Vermessung der auf der Probenplatte 12 angeordneten Materialproben 13 in einem Hochdurchsatz-Modus bzw. nach einem High-Throughput-Verfahren wird eine Skriptsprache eingesetzt, wobei über eine Skriptdatei eine Liste von Aufgaben, die aus Schlüsselwörtern und Parametern bestehen, an die Software übergeben wird, mittels welcher die Skriptdatei abgearbeitet wird und welche sämtliche Funktionen des Systems steuert. Die Skriptdateien gewährleisten eine kontinuierliche Überprüfung von Regelparametern, so dass Messungen unter falschen Messbedingungen dadurch ausgeschlossen werden, dass eine weitere Verarbeitung der Skriptdatei ausgesetzt wird. Die Skriptdatei ist hinsichtlich ihrer Länge nicht begrenzt.

Ein mittels der Vorrichtung nach Figur 1 durchführbarer Messablauf ist in Figur 5 anhand eines Flussdiagramms dargestellt. Zur Analyse von resistivgassensorischen Eigenschaften werden die Materialproben 13 der Probenplatte 12 zum einen unter einer Referenzgasatmosphäre, die beispielsweise aus synthetischer Luft einer relativen Feuchtigkeit von beispielsweise 45 % gebildet ist, und unter verschiede-

nen Prüfgasatmosphären elektrisch charakterisiert. Durch eine Modulation der Messtemperatur können Informationen über den Einfluss der jeweiligen Operationstemperatur auf die als Sensormaterial geeigneten Materialproben sowie über die Aktivierungsenergie von Leitfähigkeitsprozessen gewonnen werden.

Um eine Vergleichbarkeit von Messdaten mehrerer Probenplatten zu gewährleisten, ist die eingesetzte Skriptdatei als Standardskript aufgebaut, welches das komplette Hochdurchsatz-Screening steuert, dessen chronologischer Ablauf in dem in Figur 5 dargestellten Flussdiagramm beschrieben ist. Hierbei wird in einem ersten Verfahrensschritt M1 eine Messtemperatur T_{MESS} der Probenplatte 12 eingestellt. Messungen können beispielsweise in einem Temperaturbereich zwischen 400 °C und 250 °C in Schritten von 50° durchgeführt werden. Während der Abkühlphasen wird die Probenplatte 12 mit einem Referenzgas aus synthetischer Luft einer relativen Feuchtigkeit von 45 % beaufschlagt.

Bei einer Änderung der Probentemperatur stellt sich ein stabiler Grundwiderstand der Materialproben erst nach einer bestimmten Zeit ein, so dass eine Konditionierung der Materialproben in einem Schritt M2 erforderlich ist. Temperaturänderungen der Materialproben führen zu einem metastabilen Zustand intrinsischer Defekte, die Sauerstoffleerstellen darstellen können und deren thermodynamische Gleichgewichtseinstellung endliche Zeit benötigt. In Figur 7 ist beispielhaft das Konditionierungs- bzw. Einlaufverhalten für vier unterschiedlich oberflächendotierte In_2O_3 -Proben bei Erreichen einer Zieltemperatur von 300 °C dargestellt. Die Widerstände R der Proben nähern sich mit der Zeit

asymptotisch einem Grenzwert, der den sogenannten Grund- bzw. Referenzwiderstand darstellt. Dieser Grenzwert wird extrapoliert nach etwa 90 Minuten erreicht. Zur Gewährleistung eines konstanten Referenzwiderstands ist es vorteilhaft, eine Konditionierungszeit von 120 Minuten zu wählen.

Anschließend wird das zur Messung erforderliche Prüfgas in einem Verfahrensschritt M3 zusammengestellt und in den über der Probenplatte 12 angeordneten Gasraum 41 eingeleitet. Das erste Prüfgas umfasst beispielsweise Wasserstoff mit einer Konzentration von 25 ppm. Als Trägergas dient synthetische Luft. Der Gasstrom wird mit feuchter synthetischer Luft auf 100 sccm eingestellt.

Um zu gewährleisten, dass die einzelnen Materialproben unabhängig von ihrer relativen Position auf der Probenplatte ihren Grundwiderstand erreicht haben, erfolgt anschließend in einem Schritt M4 eine Vorlaufphase für das Prüfgas, die zuvor untersucht wurde. In Figur 8 ist der Widerstandsverlauf von drei auf einer Diagonalen der Probenplatte liegenden Materialproben während eines 40 Minuten andauernden Prüfgaspulses dargestellt, wobei das Pulsgas Propan einer Konzentration von 50 ppm umfasst. Das Basismaterial der Materialproben ist bei dem in Figur 8 dargestellten Beispiel wegen seiner hohen Sensitivität auf Kohlenwasserstoffe Zinnoxid SnO_2 . Unabhängig von der relativen Position auf der Probenplatte sinkt der Widerstand der Materialproben aufgrund des Prüfgaspulses innerhalb von etwa 6 Minuten auf einen konstanten Wert. Die Ansprechzeit beträgt also jeweils 6 Minuten, wobei das Ansprechverhalten im Wesentlichen unabhängig von der Position der jeweiligen Materialprobe auf der Probenplatte ist. Nach Beendigung des Prüf-

gaspulses nähern sich die Widerstände innerhalb von etwa 10 Minuten asymptotisch den Grundwiderständen an. Das Ansprechverhalten ist demnach im Wesentlichen unabhängig von der Position der Materialprobe auf der Probenplatte. Die für die Skriptdatei gewählte Vorlaufzeit jedes Prüf- oder auch Referenzgases beträgt vor einer entsprechenden Messung etwa 15 Minuten.

In einem anschließenden Verfahrensschritt M5 erfolgt die Messung von Impedanzspektren für die 64 auf der Probenplatte angeordneten Materialproben. Dabei werden in der Skriptdatei für die Messungen der Impedanzspektren als Parameter festgelegt:

Amplitude der Messspannung [V]	0,1
Startfrequenz [Hz]	10
Endfrequenz [Hz]	10^7
Messpunkte pro Frequenzdekade	15
Bias [V]	0
Modus [HS: Highspeed; NO: Normal; AV: Average]	HS

Die gewonnenen Messdaten werden mittels des Impedanzanalysators 64 ermittelt und an den Mess- und Auswerterechner 53 bzw. die darauf abgelegte Datenbank übergeben.

Im Anschluss daran kann die Messung unter einer anderen Prüfgasatmosphäre durchgeführt werden, wobei hierbei wiederum auch die Schritte M3, M4 und M5 durchlaufen werden. Beispielsweise können als weitere Prüfgase Kohlenstoffmonoxid einer Konzentration von 50 ppm, Stickstoffmonoxid einer Konzentration von 5 ppm, Stickstoffdioxid einer Konzentra-

tion von 5 ppm oder auch Propen einer Konzentration von 25 ppm eingesetzt werden.

Das gesamte Screening kann dann durch Zurückspringen zu dem Schritt M1 bei einer anderen Messtemperatur durchgeführt werden.

In Figur 6 ist ein durch ein Standard-Skript bestimmter Messablauf visualisiert, wobei in diesem Diagramm Messungen unter Referenzbedingungen und während Konditionierungsphasen der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Messungen unter Referenzbedingungen, d. h. unter einer Referenzgasatmosphäre, werden stets vor Einleiten eines neuen Prüfgases H_2 , CO, NO, NO_2 oder Propen bei der betreffenden Temperatur T durchgeführt. Es liegt stets jeweils eine sogenannte Prüfgas-Vorlaufphase X sowie eine Messphase Y vor. Ferner sind in Figur 6 die jeweiligen Konzentrationen C der Prüfgase dargestellt.

Die Mess- und Auswertesoftware kann eine Funktionalität haben, bei der das jeweils gemessene Impedanzspektrum graphisch an einem Monitor dargestellt wird. Die Messdaten, die vorzugsweise im ASCII-Format in der Datenbank oder in den den Probenplatten zugeordneten Verzeichnissen auf dem Mess- und Auswerterechner gespeichert werden, sind somit direkt einer visuellen Kontrolle zugänglich.

Des Weiteren kann die Mess- und Auswertesoftware mit einer Funktionalität ausgestattet sein, die Impedanzspektren der Probenmaterialien einer Probenplatte positionsabhängig in einer Bildmatrix darstellt. Dabei können sowohl Rohdaten oder auch abgeleitete Daten dargestellt werden. Die Funkti-

onalität kann auch ein Auswertefenster umfassen, in das Daten einer bestimmten Materialprobe übertragen werden können. Auch kann die Funktionalität mit weiteren bildgebenden Mess- oder Auswertesystemen kombiniert werden. Bilddaten von diesen Systemen können dann ebenfalls positionsabhängig in die Bildmatrix eingelesen werden, um so weitere Informationen über die Proben zu erhalten.

Nach Messung der Impedanzspektren für die einzelnen Materialproben wird für jede Materialprobe ein theoretisches Impedanzspektrum auf Basis eines Schaltkreisäquivalents berechnet. Das Schaltkreisäquivalent besteht im vorliegenden Fall aus einer seriellen Schaltung von vier RC-Gliedern der in Figur 9 dargestellten Art. Die theoretisch berechneten Impedanzspektren werden dabei jeweils bestmöglich an das korrespondierend gemessene Impedanzspektrum angepasst, und zwar dadurch, dass die Größen bzw. Dimensionierungen der einzelnen Bauelemente des Schaltkreisäquivalents variiert werden.

Die durchgeführte Fehlerminimierungsrechnung wird nachfolgend anhand des in Figur 10 dargestellten Flussdiagramms erläutert.

Zur Durchführung der Fehlerminimierungsrechnung ist es erforderlich, für die einzelnen Bauelemente des Schaltkreisäquivalents Startwerte zu bestimmen. Gleichzeitig ist es erforderlich, die Anzahl der bei der Fehlerminimierungsrechnung zu berücksichtigenden RC-Glieder zu bestimmen. Zu diesen Zwecken wird in einem Schritt S1 die maximale imaginäre Impedanz Z''_{MAX} aus den Messdaten für die betreffende Materialprobe ermittelt. Bei der Auswahl wird auch beur-

teilt, ob es sich bei der maximal gemessenen imaginären Impedanz um eine Fehlmessung handelt, was durch eine Untersuchung der bei benachbarten Messpunkten gemessenen imaginären Impedanzen, d. h. durch eine Untersuchung des lokalen Maximums, erfolgt.

Anschließend werden in einem Schritt S2 Startwerte $R1_START$ für den Widerstand und $C1_START$ für die Kapazität des ersten RC-Glieds auf der Basis von Z''_MAX und der korrespondierenden Messfrequenz gemäß den Formeln

$$R1_START = -2 \cdot Z''_MAX$$

$$C1_START = \frac{1}{2\pi \cdot f_Z''_MAX \cdot R_START}$$

berechnet, wobei $f_Z''_MAX$ die Messfrequenz bei der maximal gemessenen, imaginären Impedanz ist.

Anschließend werden in einer Schleife S3 Startwerte für die Widerstände und Kapazitäten der weiteren drei RC-Glieder des Schaltkreisäquivalents ermittelt.

Hierzu wird zunächst in einem Schritt S4 auf Basis der Startwerte $R1_START$ und $C1_START$ ein theoretisches Impedanzspektrum berechnet und in einem Schritt S5 ein Differenzspektrum zwischen dem theoretischen Impedanzspektrum und dem gemessenen Impedanzspektrum berechnet und aus diesem Differenzspektrum wiederum das Maximum der imaginären Impedanz Z''_MAX ermittelt. Ausgehend von diesem Maximum werden dann in einem Schritt S6 die Startwerte Rn_START und Cn_START ($n = 2$ bis 4) für das jeweils betrachtete RC-Glied gemäß den im Zusammenhang mit Schritt S2 erläuterten Formeln berechnet.

Anschließend wird in einem Schritt S7 eine Schwellenwertbetrachtung für den berechneten Widerstandsstartwert Rn_START durchgeführt, mittels dem bestimmt wird, ob das jeweilige RC-Glied bei den anschließenden Simulationsrechnungen berücksichtigt werden soll. Der Schwellenwert ist ein von dem Benutzer veränderbarer Wert. Überprüft wird bei dem Vergleich das prozentuale Verhältnis des Widerstands des ersten RC-Glieds zum Widerstand des aktuellen Bauteils.

Wenn der berechnete Startwert Rn_START größer ist als der Schwellenwert, wird das RC-Glied berücksichtigt, zu Schritt S3 zurückgesprungen und eine Berechnung der Startwerte Rn_START und Cn_START für das nächste RC-Glied vorgenommen. Wenn das Argument nicht erfüllt ist, werden die Größen der Bauteile der höheren RC-Glieder auf Werte festgelegt, die keinen Einfluss auf die Simulationsrechnung für ein Impedanzspektrum haben. Diese Werte bleiben bei nachfolgenden Anpassungsschritten konstant und betragen beispielsweise $Rn_START=1$ und $Cn_START=10^{-15}$. Diese Festlegung erfolgt in einem Schritt S8.

Die Schwellenwertabfrage bestimmt also die Anzahl der RC-Glieder, die in den folgenden Schritten berücksichtigt werden. Wenn der Schwellenwert unterschritten wird, wird direkt zur Fehlerminimierungsrechnung auf der Basis der Anzahl der bestimmten RC-Glieder, beispielsweise auf der Basis eines RC-Glieds übergegangen, wobei hierbei eine Schleife S9 über alle m berücksichtigten RC-Glieder durchgeführt wird.

Innerhalb der Schleife S9 wird eine weitere Schleife S10 $Lauf = 1$ to 3 durchgeführt, wobei es sich hierbei um eine

empirische Zahl von Durchläufen handelt, die zur Erhöhung der Genauigkeit der Fehlerminimierungsrechnung durchgeführt werden.

Innerhalb der Schleife S10 wird zunächst in einem Schritt S11 als Variable VAR der Widerstandsstartwert R1_START des ersten RC-Glieds herangezogen. Die Variation der einzelnen Bauelemente bei der Fehlerminimierungsrechnung beträgt 1 %, was in einem Wert FAK = 0,01 in Schritt S11 zum Ausdruck kommt. Der Fehler wird auf 10^{99} voreingestellt. Die Variation des jeweiligen Bauelements erfolgt in einem Schritt S12 gemäß der Formel $VAR = V \cdot FAK$. Eine Berechnung eines theoretischen Impedanzspektrums erfolgt dann auf Grundlage des variierten Werts in einem Schritt S13.

Anschließend wird ein Fehler berechnet, der auf einem Vergleich zwischen dem für die betreffend angepassten Bauelementgrößen berechneten Impedanzspektrum und dem gemessenen Impedanzspektrum beruht. Eine Funktion zur Bestimmung des Fehlers ist abhängig von dem Startwert des Widerstands des ersten RC-Glieds. Zur Berechnung des Fehlers wird in einem Schritt S14 überprüft, ob der jeweilige Startwert größer als der nominelle Messwiderstand des eingesetzten Impedanzanalysators, beispielsweise größer als $3 \times 10^7 \Omega$ ist. Ist dies der Fall, wird der Fehler in einem Schritt S15 nur durch Betrachtung der Imaginärteile der Impedanzen gemäß der Formel

$$\text{Fehler} = |Z'_{\text{fit}} - Z'_{\text{mess}}| \cdot \log f$$

bestimmt, wobei zur Wichtung des Hochfrequenzbereichs des Spektrums eine Multiplikation mit dem Logarithmus der Messfrequenz erfolgt, wodurch physikalisch sinnlose bzw. feh-

lerhafte Messdaten im Niederfrequenzbereich unterdrückt werden. Anderenfalls erfolgt in einem Schritt S16 eine Fehlerbetrachtung auf Grundlage sowohl der Realteile als auch der Imaginärteile der Impedanzen gemäß der Formel

$$\text{Fehler} = |Z'_{\text{fit}} - Z'_{\text{mess}}| + |Z'_{\text{fit}} - Z'_{\text{mess}}|.$$

In einem Schritt S17 wird überprüft, ob der Fehler durch die Variation des Bauelements in Schritt S12 kleiner geworden ist. Wenn dies der Fall ist, wird das betreffende Bauteil, beispielsweise der Widerstand des betreffenden RC-Glieds durch Zurückspringen zu dem Schritt S12 erneut variiert. Wenn der Fehler nicht gesunken ist, wird die im Schritt S12 erfolgte Variation in einem Schritt S18 rückgängig gemacht und in einem Schritt S19 festgelegt, ob das Vorzeichen der Variation in einem Schritt S20 geändert oder ob in einem Schritt S21 und einem nachfolgenden Schritt S22 das nächste Bauelement, in diesem Falle die Kapazität C, als variables Bauelement gewählt wird. In diesem Fall erfolgt dann abermals ein Rücksprung zu dem Schritt S12, wobei die Größe des Bauteils dann wiederum so lange variiert wird, wie der Fehler sinkt.

Die Variation des Widerstands und die Variation der Kapazität wird durch Rücksprung zu dem Schritt S10 für jedes RC-Glied zweimal wiederholt. Danach erfolgt in Abhängigkeit von der Anzahl der zu berücksichtigenden RC-Glieder ein n-maliger Rücksprung zu dem Schritt S9.

Wenn keine weitere Minimierung des Fehlers durch Variation des Widerstands und der Kapazität des RC-Glieds möglich ist, werden die den kleinsten Fehler ergebenden Werte für

den Widerstand und die Kapazität als Auswertegrößen der Fehlerminimierungsrechnung ausgegeben.

Nach Abschluss der in den Schritten S9 bis S22 erfolgenden Fehlerminimierungsrechnungen wird für das theoretisch ermittelte Impedanzspektrum in einem Schritt S23 ein Validierungsfunktion ermittelt, durch die die Güte des theoretisch berechneten Spektrums abgeschätzt werden kann. Bei der Bestimmung der Validierungsfunktion wird zur Abschätzung einer Güte der Fehlerminimierungsrechnung ein Korridor um das errechnete Impedanzspektrum ermittelt, der 90 % der Messdaten beinhaltet. Der so ermittelte Fehler liegt zwischen 0 und 1, wobei ein Fehler von 0 eine ideale Übereinstimmung zwischen der Messung und der Simulationsrechnung und ein Fehler von 1 keine Übereinstimmung zwischen der Messung und der Simulationsrechnung zum Ausdruck bringt.

Bei Einsatz des Verfahrens zur Festlegung eines Sensormaterials eines Gassensors werden auf Grundlage der bei der Fehlerminimierungsrechnung gewonnenen Widerstände der Schaltkreisäquivalente Sensitivitäten S_{Δ} berechnet. Die so gewonnenen Sensitivitäten S_{Δ} sind normiert und liegen zwischen -1 und +1, wie dem Diagramm in Figur 11 zu entnehmen ist. In Figur 11 sind Sensitivitäten für einen angenommenen Referenzwiderstand von 100Ω bei variierendem Testwiderstand R_{test} dargestellt. Die Sensitivitäten S_{Δ} werden in der Datenbank abgelegt.

Anschließend wird auf Grundlage der ermittelten Sensitivitäten S_{Δ} ein numerisches Datamining durchgeführt, um für einen speziellen Anwendungsfall einen optimalen Gassensor auszuwählen. Das Datamining wird insbesondere auf numeri-

schem Wege durchgeführt, wobei auf die einzelnen Sensitivitäten S_{Δ} zugegriffen wird, die in der Datenbank aufgeschlüsselt nach Messtemperatur und Prüfgas abgelegt sind. Zunächst wird definiert, welche Eigenschaften von dem gewünschten Sensormaterial verlangt werden. Im einfachsten Fall wird angegeben, für welches Prüfgas der Sensor eingesetzt werden soll und welche Querempfindlichkeiten stören. Daraus ergibt sich ein Anforderungsprofil an den Fingerabdruck der Sensitivitäten, wie in Figur 12 dargestellt ist. Das Anforderungsprofil wird umgesetzt in sogenannte ">" bzw. "<" -Anforderungen, wodurch Datensätze mit den gewünschten Eigenschaften charakterisiert werden. Weitere Bedingungen, wie die Art des Basismaterials des Sensormaterials oder dessen Oberflächendotierung können in die Zielfunktion aufgenommen werden. Bei dem Beispiel in Figur 12 gestaltet sich das Anforderungsprofil derart, dass alle Prüfgase A, B, C, E außer dem Prüfgas D eine Sensitivität kleiner 0,2 und größer -0,2 haben und das Prüfgas D eine Sensitivität größer 0,9 hat. Mit X ist jeweils die Referenz angegeben. Das Anforderungsprofil wird mittels einer Auswertefunktionalität als SQL-Filterabfrage umgesetzt und direkt an die Datenbank übergeben. Die Ergebnisse der SQL-Anweisung können dann in tabellarischer Form auf einem Bildschirm dargestellt werden.

Alternativ oder zusätzlich können die für die verschiedenen Materialproben bei den verschiedenen Messbedingungen ermittelten Sensitivitäten mittels einer visuellen Datamining-Funktionalität ausgewertet werden. Bei dieser Funktionalität, die in Figur 13 dargestellt ist, werden Sensitivitäten sogenannter Bibliotheksplatten aufgeschlüsselt nach Prüfgasen und Temperaturen auf einem Bildschirm dargestellt. In

der beispielhaften Darstellung nach Figur 13 sind Bibliotheksplatten 101 bis 112 für vier Temperaturen A, B, C und D und für drei verschiedene Prüfgase I, II und III dargestellt. Jede Bibliotheksplatte 101 bis 112 ist einer Temperatur A, B, C bzw. D und einem Prüfgas I, II bzw. III zugeordnet. Die Sensitivitäten S_{Δ} der einzelnen Materialien der Bibliotheksplatten 101 bis 112 sind jeweils entsprechend ihrer Position auf der Probenplatte als Kreise 120 und in Fehlfarben dargestellt. In Figur 13 sind der Übersichtlichkeit halber für jede Bibliotheksplatte 101 bis 112 nur vier von 64 Materialproben dargestellt. Positive Sensitivitäten S_{Δ} werden beispielsweise in Farben dargestellt, die von Schwarz über Rottöne bis Gelb gehen, wohingegen negative Sensitivitäten beispielsweise in Farben dargestellt werden, die von Schwarz über Blautöne bis Türkis gehen. Der Durchmesser der einzelnen Kreise 120 wird bestimmt durch die Validierung der Fehlerminimierungsrechnung, wobei bei einem großen Fehler ein kleiner Kreis und bei einem kleinen Fehler ein vergleichsweise großer Kreis dargestellt wird. Damit ist für einen Benutzer eine intuitive Beurteilung großer Datenmengen möglich.

Die zu der anhand Figur 13 dargestellten Funktionalität erforderlichen Datensätze werden direkt aus der Datenbank extrahiert, so dass über Filterfunktionen die darzustellenden Messungen ausgewählt werden können. Die Anzahl der angezeigten Datensätze ist nur durch den Arbeitsspeicher des eingesetzten Auswerterechners beschränkt.

Des Weiteren ist es bei der visuellen Datamining-Funktionalität möglich, dass zusätzliche Informationen zu den ein-

zelnen Materialproben durch bildschirmgestützte Auswahl eines bestimmten Kreises angezeigt werden.

16.12.2003

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Analyse einer Probenplatte (12), auf der mindestens zwei Materialproben (13) angeordnet sind, umfassend einen Träger (28) für die Probenplatte (12) und Kontaktiermittel zur elektrischen Kontaktierung der Materialproben (13), gekennzeichnet durch einen in einem Gehäuseträger (27) einsetzbaren Messkopf (26), der zur elektrischen Verbindung mit den Kontaktiermitteln je Materialprobe (13) zwei Messdrähte (30A, 30B) umfasst, die mit Vorspannung an Kontaktflächen der Probenplatte (12) anliegen und mit einer Mess- und Auswerteeinheit (18) verbunden sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Messdrähte (30A, 30B) über Schmelzkugeln (31A, 31B) an den Kontaktflächen der Probenplatte (12) anliegen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Messdrähte (30A, 30B) jeweils mit einem Federkontakt (32A, 32B) verbunden sind, der einen

konstanten Anpressdruck des jeweiligen Messdrahts (30A, 30B) auf der jeweiligen Kontaktfläche gewährleistet.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Messkopf (26) mit einer Gasversorgungseinheit (16) verbunden ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasversorgungseinheit (16) mit einer Datenverarbeitungseinheit (53) der Mess- und Auswerteeinheit (18) verbunden ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasversorgungseinheit (16) eine Gasmischeinrichtung umfasst.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasversorgungseinheit (16) ein Wasserreservoir (46) umfasst.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Messkopf (26) zur Gasbeaufschlagung der Probenplatte (12) einen vorzugsweise von einer im Wesentlichen glockenförmigen Verteilereinrichtung (39) gebildeten Gasraum umfasst, der mit der Gasversorgungseinheit (16) verbunden ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Gasraum ein Diffusor (42) angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasraum mit einem Gasauslass verse-

hen ist, der vorzugsweise durch mindestens einen Distanzhalter (43) gebildet ist, der zwischen der Probenplatte (12) und der Verteilereinrichtung (39) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Mess- und Auswerteeinheit (18) zwei Relaisschaltfelder (50, 51) umfasst, die mit den Messdrähten (30A, 30B) verbunden sind und vorzugsweise jeweils eine 3x64-Matrix auch hochfrequenztauglichen Relais aufweisen.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mess- und Auswerteeinheit (18) einen Impedanz-Analysator (64) umfasst.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mess- und Auswerteeinheit (18) mit einer Mess- und Steuersoftware ausgestattet ist, die gewonnene und/oder abgeleitete Messdaten an eine relationale Datenbank übergibt, die vorzugsweise mit einer Auswertesoftware verknüpft ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Auswertesoftware eine Fitfunktionalität zur Berechnung theoretischer Impedanzspektren für die einzelnen Materialproben umfasst, wobei die Berechnung vorzugsweise unter Zugrundelegung eines Schaltkreisäquivalents (90) erfolgt, das mindestens ein elektronisches Bauteil umfasst.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Auswertesoftware eine Datamining-Funktionalität umfasst.
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Datamining-Funktionalität unter Anwendung vorzugsweise mehrdimensionaler Zielfunktionen arbeitet.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Datamining-Funktionalität eine Visualisierungsfunktionalität umfasst.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, gekennzeichnet durch eine Heizeinrichtung (22), in welche die Probenplatte (12) vorzugsweise eintauchbar ist.
19. Verfahren zur Analyse einer Probenplatte (12), auf der mindestens zwei Materialproben angeordnet sind, umfassend folgende Schritte:
 - Messen eines Impedanzspektrums für jede der Materialproben;
 - Ablegen der gemessenen Impedanzspektren in einer Datei oder einer Datenbank;
 - Bestimmen eines Aufbaus eines Schaltkreisäquivalents in Abhängigkeit von dem jeweils gemessenen Impedanzspektrum für jede der Materialproben, wobei das jeweilige Schaltkreisäquivalent mindestens ein elektronisches Bauteil, insbesondere mindestens einen Widerstand und/oder mindestens ein RC-Glied umfasst;
 - Bestimmen von für eine Fehlerminimierungsrechnung erforderlichen Startwerten für die Bauelemente des jeweiligen Schaltkreisäquivalents;

- Berechnen eines theoretischen Impedanzspektrums für mindestens eine der Materialproben mittels der Fehlerminimierungsrechnung unter Zugrundelegung des für diese Materialprobe gemessenen Impedanzspektrums sowie der Startwerte für die Bauelemente des betreffenden Schaltkreisäquivalents;
 - Bestimmen von Fitwerten für die Bauelemente des betreffenden Schaltkreisäquivalents;
 - Bestimmen einer Validierungsgröße für das errechnete, theoretische Impedanzspektrum;
 - Bestimmen einer Auswertegröße durch Vergleich mindestens eines der Fitwerte für die Bauelemente mit einem Referenzwert.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anzahl an in Reihe geschalteter RC-Glieder unter Berücksichtigung eines vorzugsweise vorwählbaren Schwellenwerts bestimmt wird, wobei vorzugsweise maximal vier RC-Glieder ausgewählt werden.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Startwerte für die Bauelemente eines ersten RC-Glieds des Schaltkreisäquivalents in Abhängigkeit von der maximal gemessenen, imaginären Impedanz Z''_{MAX} ermittelt werden, wobei ein Startwiderstand $R1_START$ und eine Startkapazität $C1_START$ berechnet werden.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Fehlerminimierungsrechnung durch Variation der Dimensionierung der einzelnen Bau-

elemente des Schaltkreisäquivalents um vorzugsweise 1 % durchgeführt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Fehlerminimierungsrechnung ein Fehler des theoretischen Impedanzspektrums durch Analyse der Differenz zu dem gemessenen Impedanzspektrum ermittelt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass für jede der Materialproben Impedanzspektren unter verschiedenen Prüfgasatmosphären und vorzugsweise bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Auswertegröße für jede Materialprobe in eine Datenbank geschrieben wird und anhand der in der Datenbank abgelegten Auswertegrößen ein Datamining durchgeführt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Datamining mittels einer Zielfunktion durchgeführt wird.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Datamining mittels einer visuellen Datamining-Funktionalität durchgeführt wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die gemessenen Impedanzspektren

mittels einer Kontrollfunktionalität visuell überprüft und/oder ausgewertet werden.

29. Datenverarbeitungsanlage mit einem Programm zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 19 bis 27.

16.12.2003

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Vorrichtung und Verfahren zur Analyse einer Probenplatte

Zusammenfassung

Es werden eine Vorrichtung und Verfahren zur Analyse einer Probenplatte vorgeschlagen, auf der mindestens zwei Materialproben angeordnet sind. Bei dem Verfahren wird für jede der Materialproben ein Impedanzspektrum gemessen. In Abhängigkeit von dem jeweils gemessenen Impedanzspektrum wird ein Aufbau eines Schaltkreisäquivalents bestimmt, der mindestens ein elektronisches Bauelement umfasst. Für eine Fehlerminimierungsrechnung werden dann Startwerte für die Bauelemente des jeweiligen Schaltkreisäquivalents bestimmt. Bei der Fehlerminimierungsrechnung wird ein theoretisches Impedanzspektrum für mindestens eine der Materialproben unter Zugrundelegung des für die Materialprobe gemessenen Impedanzspektrums sowie der Startwerte für die Bauelemente des betreffenden Schaltkreisäquivalents berechnet und Fitwerte für die Bauelemente des betreffenden Schaltkreisäquivalents bestimmt. Anschließend wird eine Validierungsgröße für das errechnete, theoretische Impedanzspektrum bestimmt und eine Auswertegröße durch Vergleich mindestens eines der Fitwerte für die Bauelemente mit einem Referenzwert ermittelt.

1 / 11

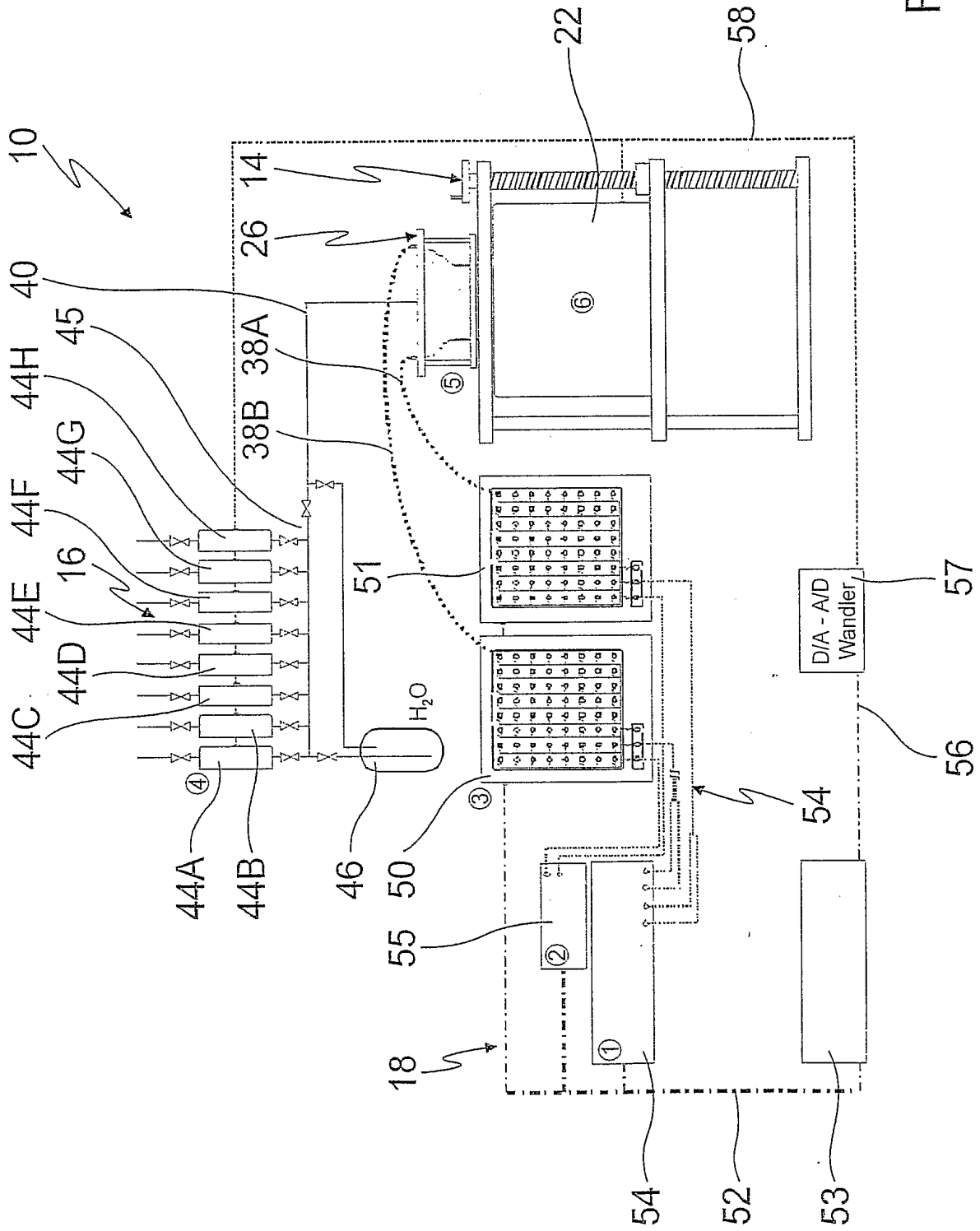


Fig. 1

2 / 11

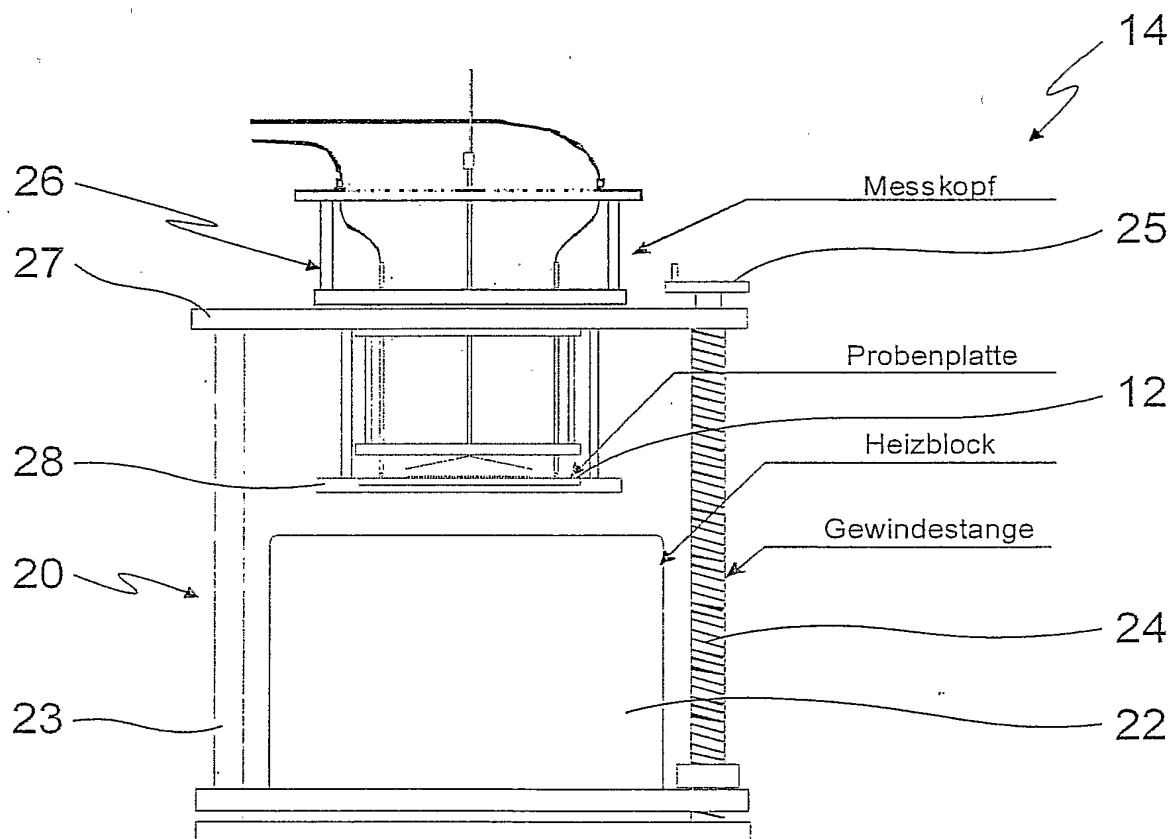


Fig. 2

3 / 11

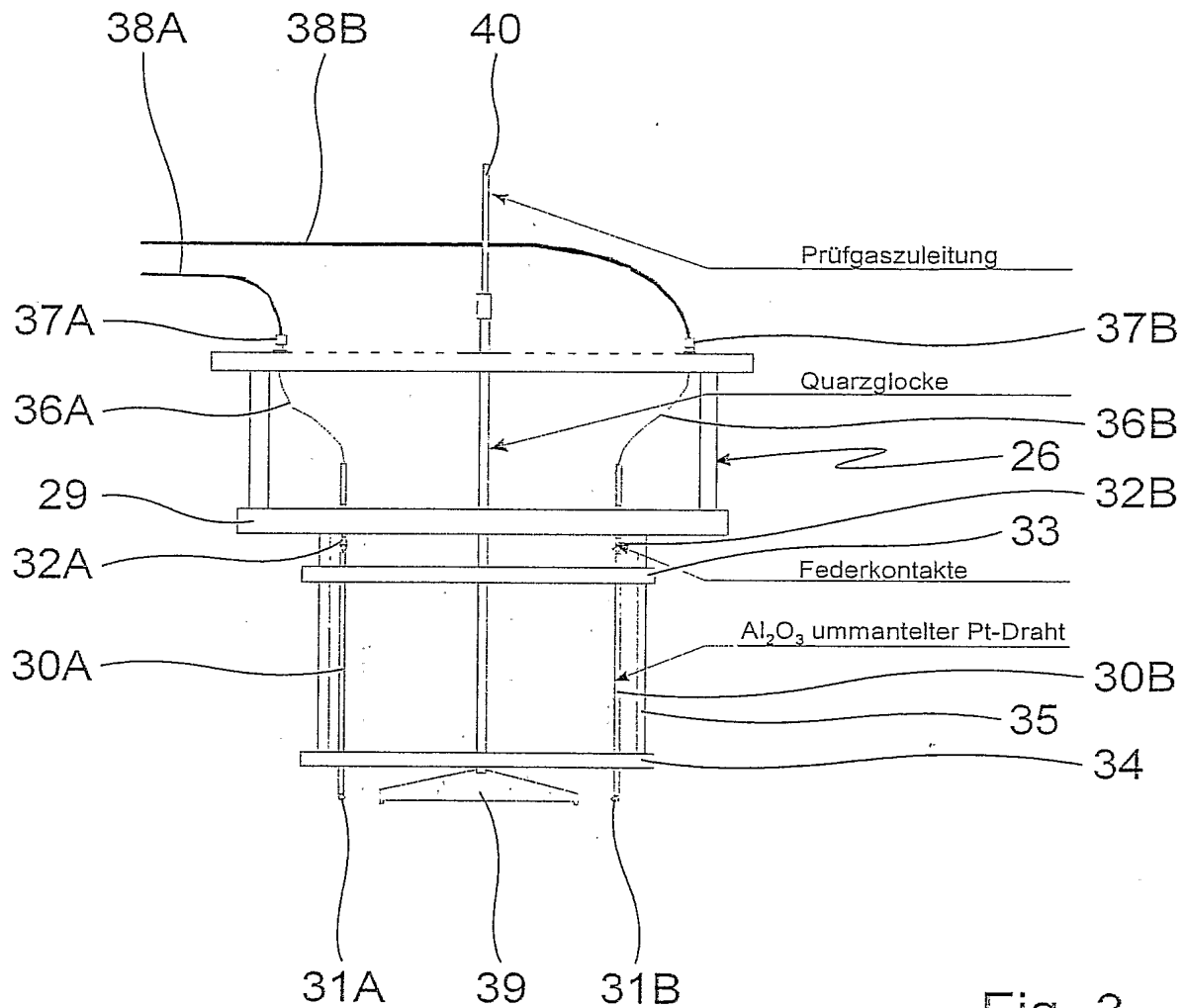


Fig. 3

4 / 11

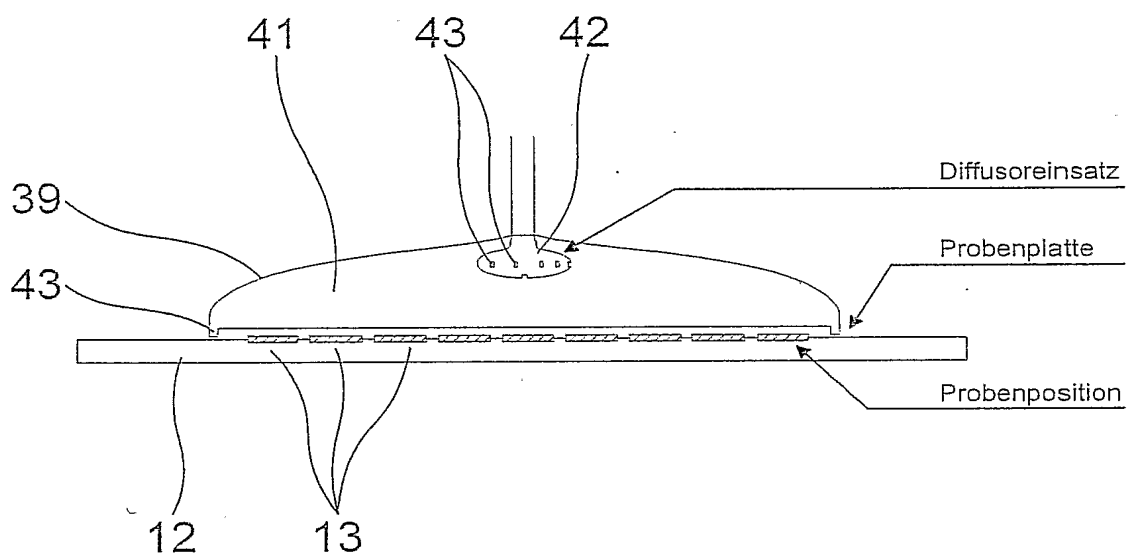


Fig. 4

5 / 11

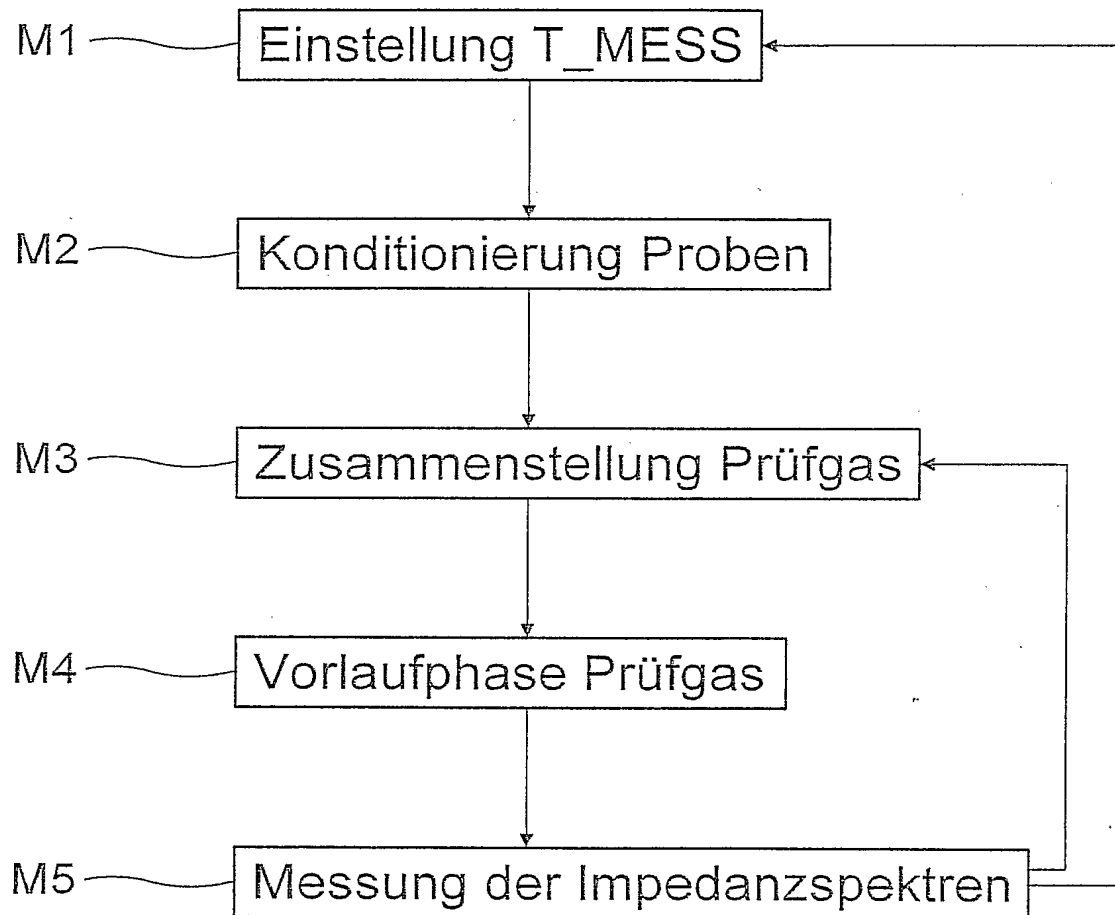


Fig. 5

6 / 11

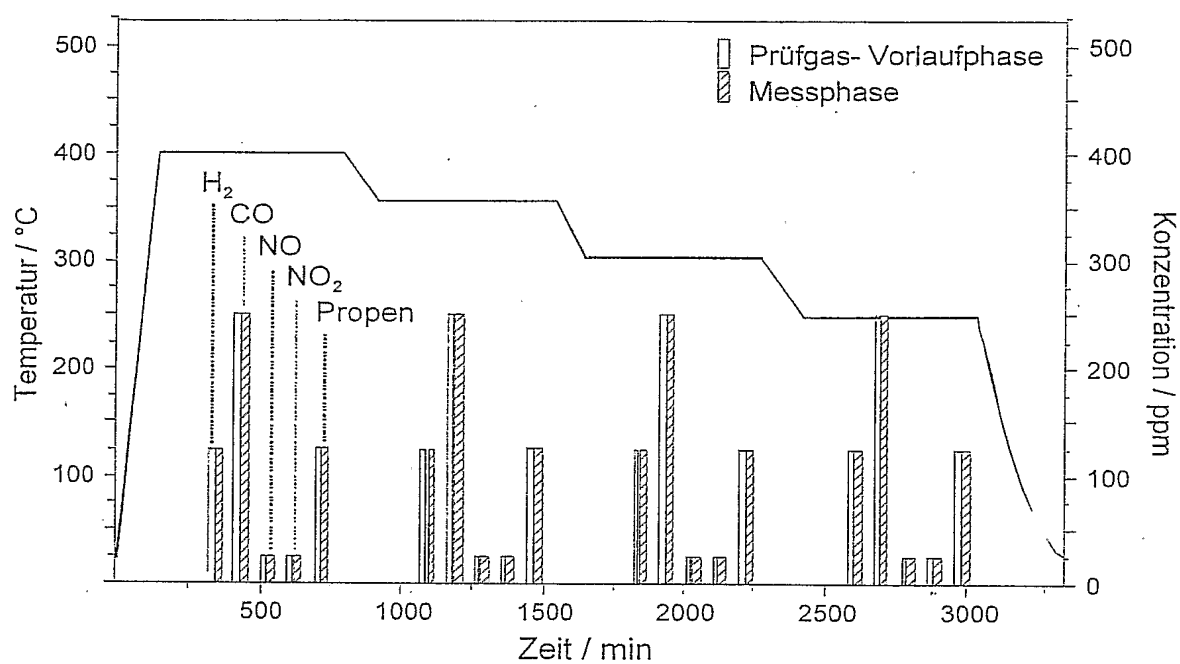


Fig. 6

7 / 11

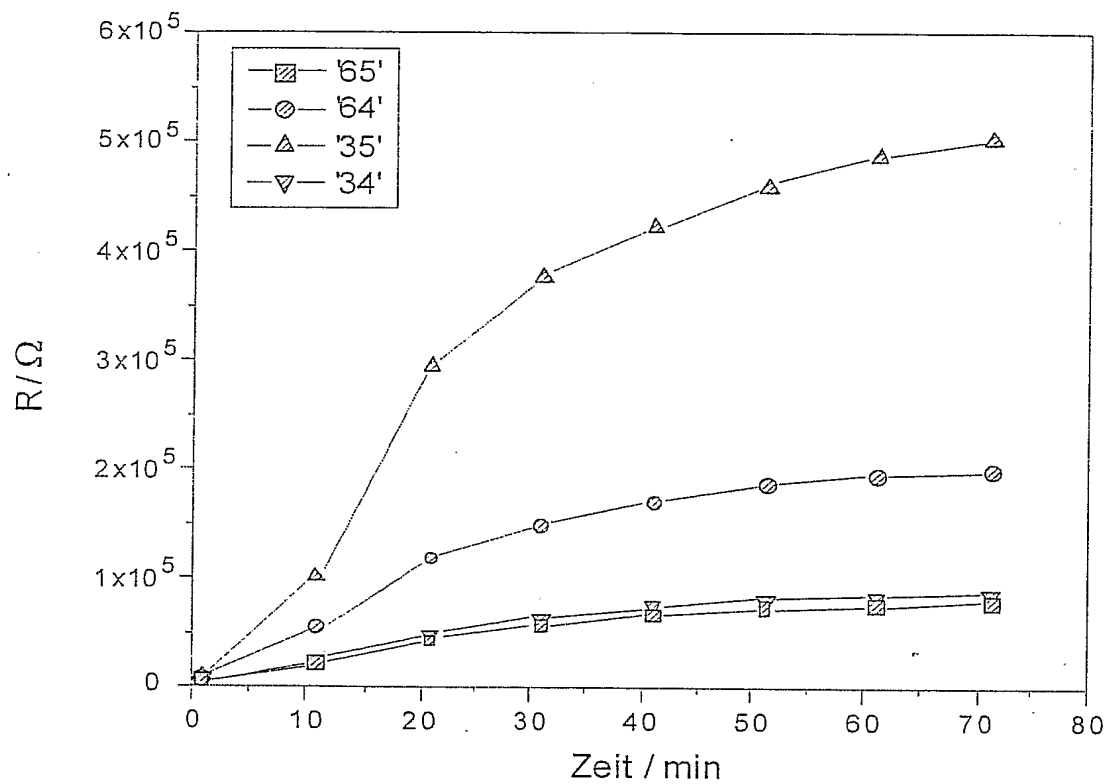
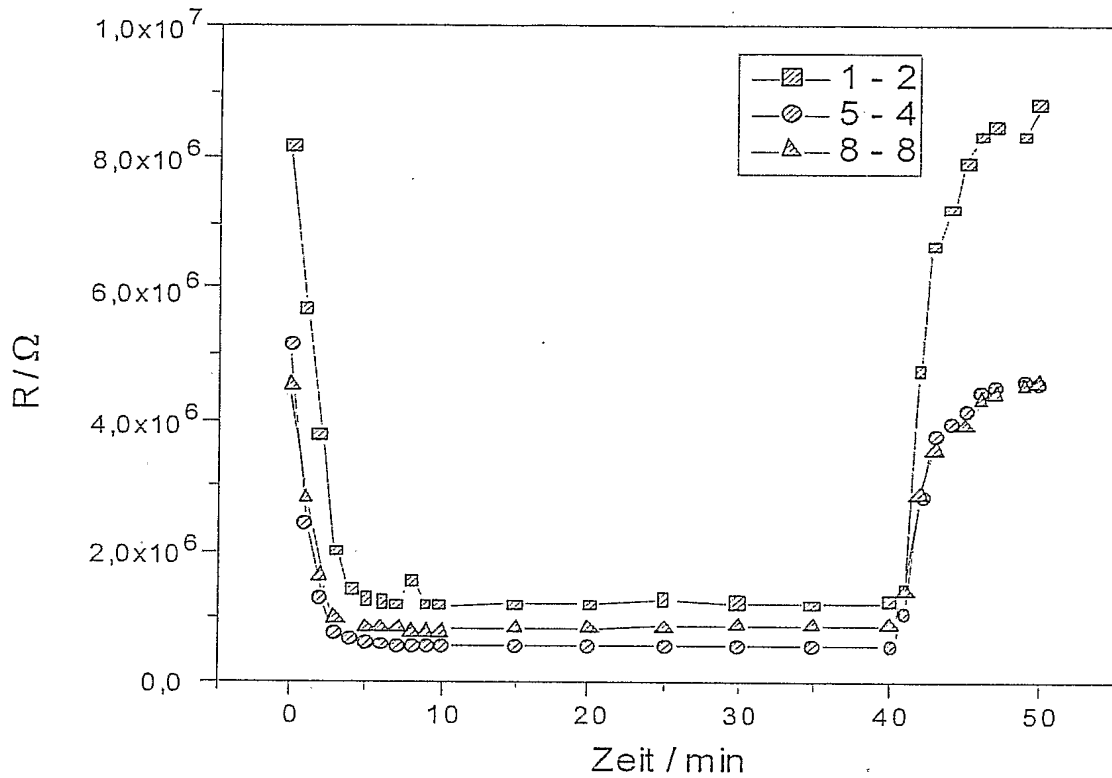


Fig. 7

Voraussetzungen für die Berechnung der Lager-
Einkaufswerte: Handrechnung

8 / 11



SuO₂
gleicher
Material

Voränderung / nicht relevant
für Schubzeit
Besseres Beispiel!

Fig. 8

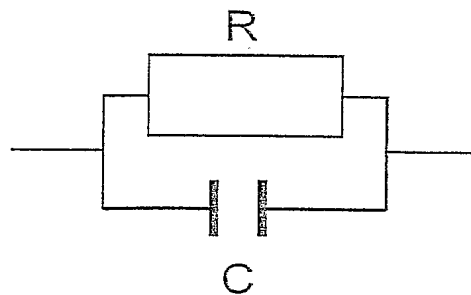


Fig. 9

9 / 11

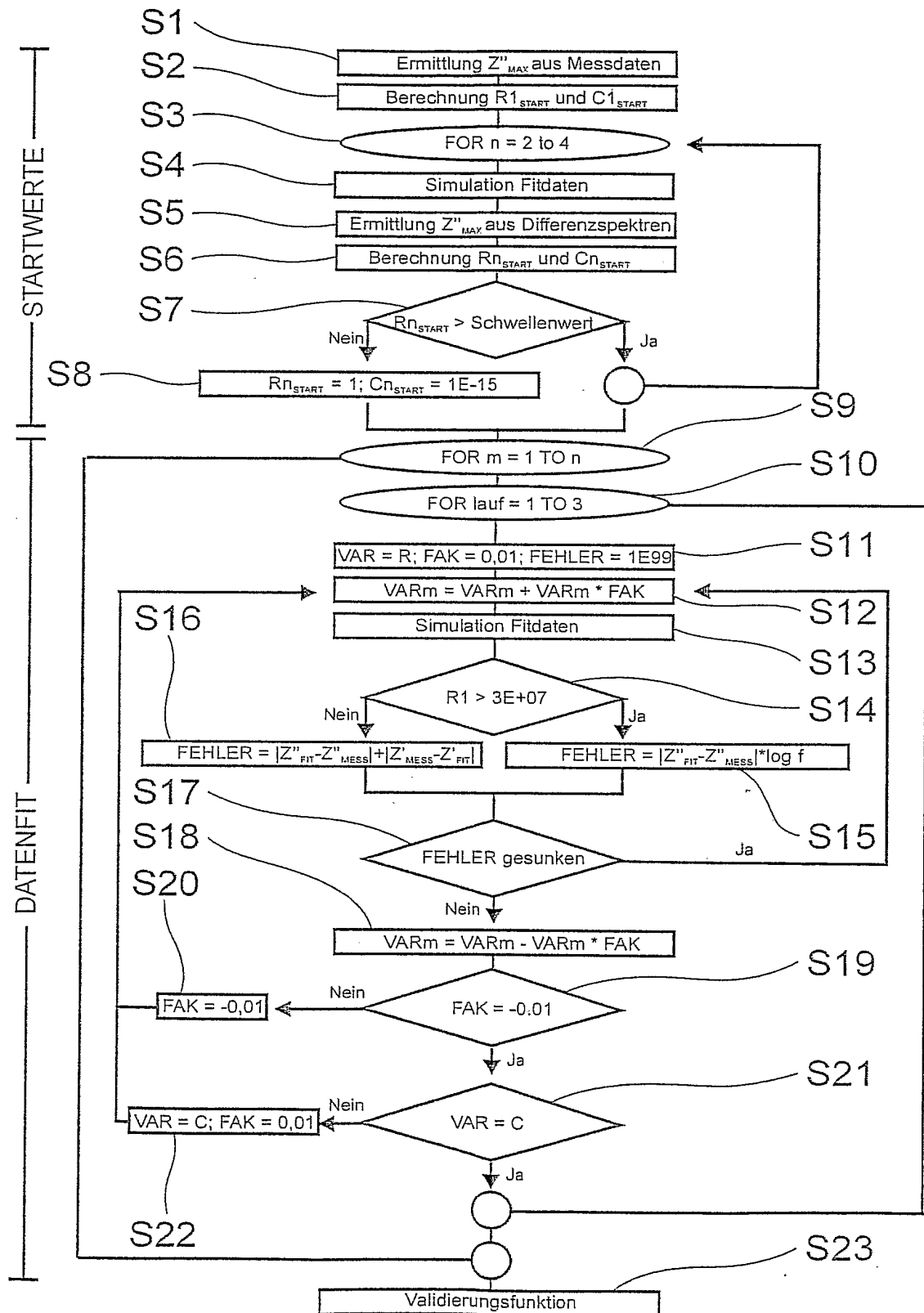


Fig. 10

10 / 11

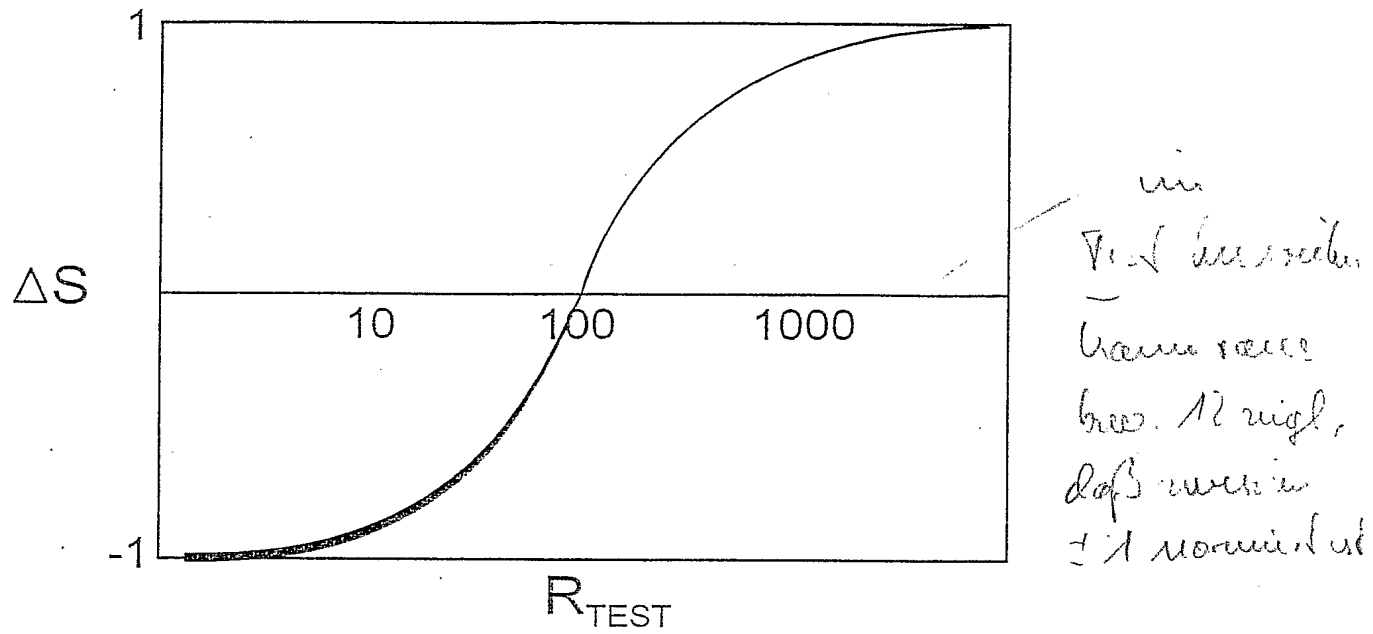


Fig. 11

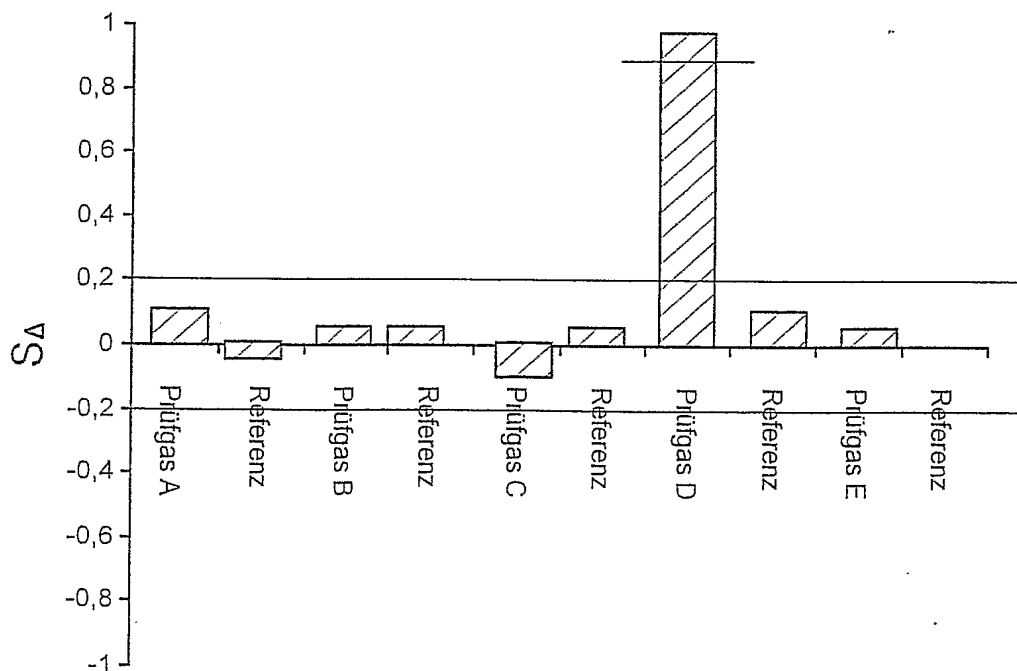


Fig. 12

11 / 11

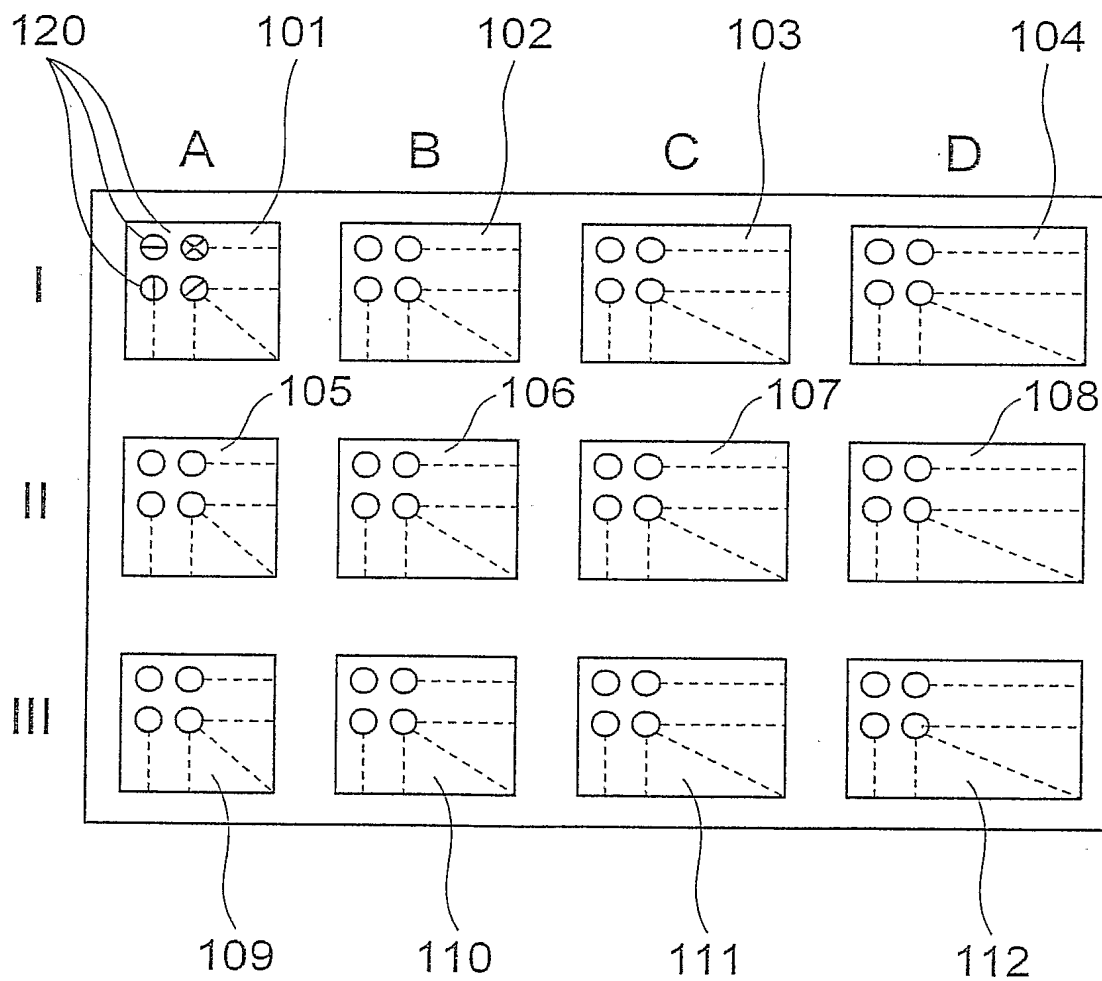


Fig. 13